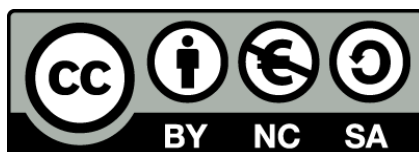




UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

**Caracterización por Microscopía Electrónica
de Transmisión de Heteroestructuras InGaAs/InAlAs
crecidas por epitaxia de haces moleculares
sobre substratos de InP**

Francisca Peiró Martínez



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – Compartir Igual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – Compartir Igual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0. Spain License.**



Universitat de Barcelona
Facultat de Física
Departament de Física Aplicada i Electrònica

CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE HETEROESTRUCTURAS InGaAs/InAlAs CRECIDAS POR EPITAXIA DE HACES MOLECULARES SOBRE SUBSTRATOS DE InP



Francisca Peiró Martínez

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

BARCELONA, JULIO DE 1993



BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700562016



Universitat de Barcelona
Facultat de Física
Departament de Física Aplicada i Electrònica

**CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE
TRANSMISIÓN DE HETEROESTRUCTURAS InGaAs/InAlAs
CRECIDAS POR EPITAXIA DE HACES MOLECULARES
SOBRE SUBSTRATOS DE InP**

Memoria presentada por Francisca Peiró Martínez para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas.

Director de Tesis : D. Albert Cornet i Calveras, Catedrático de Electrónica de la
Facultad de Física de la Universidad de Barcelona.

Programa de Doctorado : Microelectrónica Física, Bienio 88-90.

Tutor : D. Albert Cornet i Calveras, Catedrático de Electrónica de la Facultad de
Física de la Universidad de Barcelona.

D. Albert CORNET i CALVERAS, Catedrático de Electrónica de la Facultad de Física de la Universidad de Barcelona:

CERTIFICA que la memoria **"CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE HETEROESTRUCTURAS InGaAs/InAlAs CRECIDAS POR EPITAXIA DE HACES MOLECULARES SOBRE SUBSTRATOS DE InP"** que presenta Francisca Peiró Martínez para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas, ha sido realizada bajo su dirección.

Barcelona, 13 de Julio de 1993

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.

Dr. Albert CORNET i CALVERAS

Este trabajo ha sido realizado en el **Laboratorio de Caracterización de Materiales para la Microelectrónica LCMM**, de la Universidad de Barcelona.

La investigación se ha llevado a cabo utilizando el equipamiento de los **Servicios Científico-Técnicos SCT**, de la Universidad de Barcelona.

Mi más sincero agradecimiento al Profesor **J.R. Morante**, director del LCMM, por haberme permitido formar parte de su grupo de investigación.

Asimismo, quiero expresar mi gratitud a la **Dr. Montserrat Baucells**, directora de los SCT, por facilitarme en todo momento el acceso a las técnicas de caracterización del centro.

Y en especial

A Dr. ALBERT CORNET. Fuerza, apoyo, tesón, empuje, jovialidad. Y aun así, soy incapaz de expresar tu inestimable ayuda. Jamás pensé que alguien pudiera tener tanta energía, y agradezco que durante cinco años me hayas prestado un poco de ella. Gracias, ALBERT, estoy segura de que todos me envidian por tener un Director de Tesis como tú.

A Dr. ALBERT ROMANO. Sin tus consejos aún estaría perdida en un eje de zona exacto, no viendo más que verde, verde y verde. Gracias por "desorientarme". ¡Ah!, y gracias por enseñarme casi todo lo que sé de Microscopía Electrónica.

A Dr. PERE ROURA. Gracias por tu interés en la lectura crítica del trabajo.

A Dr. CARMEN POLO. Por empujarme a escribir. Me acordé de tí cada vez que me desanimaba.

A Dr. ATILÀ HERMS. ¿Te acuerdas de las veces que has traído tu cámara fotográfica para hacer diapositivas?. ¿Y cuando me ayudaste a rotular las micrografías de la tesina?. ¿Y...? Bueno, para que seguir. Es extraordinariamente reconfortante colaborar contigo.

A todos los COMPAÑEROS de los SCT. ¡Eh!, vosotros, los del Servicio. Que ya vuelvo. No sé cómo agradecereros que me hayáis permitido este paréntesis. Espero que no me hayáis olvidado y que volvamos a trabajar juntos. ¿Sabéis?, reír con vosotros (fuera de horas de trabajo, claro) despeja las neuronas. Gracias por vuestra ayuda. (Bueno, y a veces, durante el trabajo también).

A TONI y JOSÉ MARIA. No sé que hubiera sido de esta memoria si no hubiera dispuesto de las fotografías cuando más las necesitaba. A partir de ahora prometo solemnemente olvidar las prisas y daros menos faena. (No sé por qué digo tantas mentiras).

A FERRAN. ¿Verdad que han quedado bien tus gráficas?. Gracias por dedicarme un poco de tu trabajo.

A la "PLANTA 2". Gracias por recibirme siempre con una sonrisa. ¿Cuándo organizamos otra costillada?. Esta vez ¿quién irá a por leña?,

Carlos, ya vuelvo a estar contigo

Papa, mama, gracias por ayudarme a dar un nuevo paso

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Propiedades de los materiales III-V	3
1.1.1 Estructura cristalina	3
1.1.2 Estructura de bandas	5
1.1.3 Soluciones sólidas de materiales III-V	6
1.2 Crecimiento de capas deformadas	8
1.2.1 Deformación tetragonal	8
1.2.2 Curvatura de la capa epitaxiada	10
1.2.3 Efectos de la deformación en la estructura de bandas	11
1.2.4 Límite del crecimiento pseudomórfico	12
1.2.5 Modos de crecimiento	16
1.2.6 Dominio de inmiscibilidad	18
1.2.7 Orden atómico en materiales III-V	20
1.2.8 Problemática inherente al crecimiento pseudomórfico	22
1.3 Desarrollo de la memoria	25
REFERENCIAS.....	26

CAPÍTULO II

PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA OBSERVACIÓN EN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

2.1 Introducción	33
2.2 Preparación de muestras en sección transversal	35
2.2.1 Pulido mecánico	35
2.2.2 Adelgazamiento iónico	36
2.2.3 Problemática específica de las estructuras crecidas sobre sustratos de InP	38
a) Formación de islas de In	38
b) Adelgazamiento desigual	40
2.2.4 Optimización del método de preparación en sección transversal	43
2.3 Preparación de muestras en sección planar	46
2.3.1 Pulido mecánico	46
2.3.2 Adelgazamiento iónico	47
2.4 Método de escisión	49
2.5 Conclusiones	51
REFERENCIAS	51

CAPÍTULO III

OPTIMIZACIÓN DE LA EPITAXIA DE CAPAS TAMPÓN DE $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ SOBRE UN SUBSTRATO (100) de InP

3.1 Epitaxia por haces moleculares (MBE)	55
3.2 Caracterización RHEED y reconstrucción superficial	58
3.3 Preparación del sustrato de InP	61
3.3.1 Ataque químico de la superficie del sustrato	61
3.3.2 Optimización de la temperatura de desorción del óxido	62
a) Introducción	62
b) Detalles experimentales	63
c) Resultados	63
d) Discusión	64
e) Conclusiones	67
3.4 Optimización de la temperatura de crecimiento	68
3.4.1 Introducción	68
3.4.2 Detalles experimentales	69
3.4.3 Caracterización de las capas de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ en función de T_g	70
a) Defectos estructurales observados en TEM	70
b) Caracterización óptica y eléctrica	74
3.4.4 Discusión	75
a) Densidad de defectos en el rango $300^\circ\text{C} < T_g < 530^\circ\text{C}$	75
b) Anisotropía entre las direcciones [011] y $[0\bar{1}1]$	80
c) Caracterización a $T_g > 530^\circ\text{C}$	85
3.4.5 Conclusiones	85
3.5 Morfología del $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ crecido a $T_g > 530^\circ\text{C}$	86
3.5.1 Inhomogeneidades de contraste observadas por TEM en el eje de zona (100) ..	86
3.5.2 Evolución de las inhomogeneidades con la distancia a la interficie	89
3.5.3 Caracterización del contraste en sección transversal [011]	91
3.5.4 Precipitados en la interficie InAlAs/InP	92
3.5.5 Discusión	94
3.5.6 Conclusiones	98
3.6 Segregación de In en el entorno de las dislocaciones	100
3.6.1 Franjas de interferencia en el eje de zona [100]	100
3.6.2 Caracterización en sección transversal	102
3.6.3 Análisis de las trazas	103
3.6.4 Discusión y conclusiones	104
3.7 Conclusiones generales	106
REFERENCIAS.....	108

CAPÍTULO IV

FENÓMENOS DE ESTABILIZACIÓN EN EL DOMINIO DE INMISCIBILIDAD EN EL SISTEMA $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$

4.1 Optimización del crecimiento de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	115
4.2 Caracterización de capas de $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$	116
4.2.1 Detalles experimentales	116
4.2.2 Modulación de contraste en el eje de zona [100]	117
4.2.3 Evolución de la modulación de contraste con la distancia a la interficie.....	119
4.2.4 Caracterización mediante DCXRD: deformación remanente en las capas de $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$	121
4.2.5 Modulación de composición asociada a la modulación de contraste	122
4.2.6 Modelo de M.Treacy: Contraste en las imágenes de TEM, inducido por una modulación de composición	124
4.2.7 Discusión	131
4.2.8 Conclusiones	135
4.2.9 Controversia sobre el origen de la modulación de contraste	136
4.3 Estructura fina en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	138
4.3.1 Detalles experimentales	138
4.3.2 Modulación fina de contraste en sección planar (100)	139
4.3.3 Evolución de λ con los parámetros de crecimiento	140
4.3.4 Discusión	140
a) Origen de la modulación fina: ¿durante o después del crecimiento?	142
b) ¿Depende λ de la composición de la capa?	143
c) ¿Se modifica la modulación de contraste tras un recocido térmico?	143
d) ¿Existe una relación entre λ y la temperatura de crecimiento?	144
e) La modulación gruesa, ¿es un artefacto de preparación?	146
f) Origen de la modulación de contraste fina	148
4.3.5 Conclusiones	155
4.4 Conclusiones generales	156
REFERENCIAS	156

CAPÍTULO V

MECANISMOS DE RELAJACIÓN EN ESTRUCTURAS $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{InP}$

5.1 Introducción	161
5.2 Relajación de los esfuerzos en capas homogéneas	163
5.2.1 Monocapas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ comprimidas de composición variable	163
a) Detalles experimentales	163
b) Caracterización por TEM de la red interfacial de dislocaciones	163
5.2.2 Monocapas de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ comprimidas y tensadas	166
a) Detalles experimentales	166
b) Resultados de la caracterización por TEM	166
5.2.3 Discusión	167
a) Posibles orígenes de la red de dislocaciones interfacial	168
b) Inicio de la relajación en capas comprimidas	171
c) Relajación de la deformación en campos de tensión y compresión	172
5.2.4 Conclusiones	177
5.3 Relajación de los esfuerzos en capas con crecimiento 3D	178
5.3.1 Características de la heteroestructura $\text{InAs}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	178
5.3.2 Observación en XTEM y HRTEM [011]	180
5.3.3 Caracterización en sección planar (100)	181
5.4 Relajación de los esfuerzos en capas con inhomogeneidades de composición	184
5.4.1 Monocapas de $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$ con modulación de composición	184
5.4.2 Capas inhomogéneas de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$	184
a) Detalles experimentales	184
b) Modulación de contraste en sección planar (100)	185
c) Comparación entre las modulaciones quasiperiódicas de contraste en capas de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ adaptadas y deformadas	187
d) Discusión y conclusiones	189
5.4.3 Heteroestructura $\text{In}_{0.63}\text{Ga}_{0.37}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ sobre capas de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ con inhomogeneidades de composición	192
a) Características de la heteroestructura MQW	192
b) Observación en XTEM y HRTEM [011]	192
c) Caracterización en sección planar (100)	193
5.4.4 Discusión	195
5.4.5 Conclusiones	201
5.5 Conclusiones Generales	202
REFERENCIAS	203

CAPÍTULO VI

APLICACIÓN A POZOS CUÁNTICOS SIMPLES Y MÚLTIPLES Y DISPOSITIVOS HEMT

6.1 Introducción	207
6.2 Pozos cuánticos simples de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre capas tampón de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	209
6.2.1 Características de las estructuras SQW	209
6.2.2 Análisis estructural mediante TEM	210
6.2.3 Discontinuidad de la banda de conducción de la heterounión SQW	211
6.3 Pozos cuánticos múltiples de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{As}$	213
6.3.1 Características nominales de las heteroestructuras MQW	213
6.3.2 Análisis estructural mediante TEM	213
a) Observación en sección planar (100)	213
b) Observación en sección transversal [011]	215
6.4 Transistores de alta movilidad de portadores de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	217
6.4.1 Especificaciones de los dispositivos HEMT	217
6.4.2 Caracterización morfológica mediante TEM	218
6.4.3 Caracterización eléctrica de HEMT optimizados	221
6.4.4 Conclusiones	223
REFERENCIAS	223

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES GENERALES

7.1 Conclusiones de la investigación	227
7.2 Sugerencias para la continuación del trabajo	233

PRESENTACIÓN

En esta última década, el estudio de compuestos semiconductores de elementos III-V ha sido objeto de un enorme interés debido a las potenciales aplicaciones de estos materiales en el diseño de dispositivos electrónicos, tanto en el dominio de la Optoelectrónica, (diodos electroluminiscentes, fotodetectores y fotoemisores¹, lasers², y fibras ópticas³) como en el campo de la electrónica de Alta Frecuencia, (transistores FET, MISFET, contactos Schottky⁴, transistores de alta movilidad HEMT^{5,6}, y dispositivos de efecto túnel).

La variabilidad de composiciones posibles en los compuestos cuaternarios, manteniendo en todos los casos el mismo parámetro de malla entre capa y sustrato, cubre un amplio dominio de longitudes de onda, a la vez que asegura la calidad cristalina del material. Como ejemplo, las soluciones sólidas de In, Ga, P y As adaptadas al InP, presentan un espectro de emisión desde 0.85 eV (1.46 μm) hasta 1.2 eV (1.03 μm), y en caso de adaptación al GaAs, cubren el rango desde 1.4 eV hasta 2.1 eV (0.89 μm -0.59 μm).

El desarrollo de las nuevas técnicas de epitaxia como la Epitaxia por Haces Moleculares (MBE)⁷ y la Epitaxia por Organo-Metálicos^{8,9,10} (MOVPE "Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy", MOCVD "Metal-Organic Chemical Vapour Deposition", MOMBE "Metal-Organic Molecular Beam Epitaxy"), ha dado un nuevo impulso a la investigación¹¹. Las bajas velocidades de crecimiento y el control preciso del flujo de elementos III y V¹², aseguran la obtención de interfaces planas y abruptas, dos de los requisitos indispensables de cara al óptimo funcionamiento de los dispositivos. Asimismo, estas técnicas permiten el crecimiento de capas muy delgadas y por lo tanto posibilitan la realización de heterouniones de materiales desadaptados, manteniendo una alta calidad cristalina^{13,14}.

La diferencia de parámetro de red entre dos materiales, introduce una nueva variable, el esfuerzo inducido por la deformación elástica, que juega un papel determinante en la configuración de las bandas de energía de las uniones y por lo tanto, en las propiedades eléctricas de los compuestos¹⁵. Sin embargo, si la capa epitaxiada alcanza un cierto espesor límite, la energía elástica almacenada puede dar lugar a la aparición de dislocaciones y defectos bidimensionales en detrimento de la calidad cristalina del material¹⁶, inutilizándolo para la fabricación de cualquier dispositivo. En este contexto, la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es una técnica esencial de análisis estructural, dado que conduce al conocimiento directo del estado real del material. Las observaciones en sección planar, suministran información sobre los tipos y densidad de defectos que existen en las capas, mientras que las secciones transversales muestran además la calidad de las interfaces. Los diagramas de difracción de electrones revelan detalles de la estructura cristalina del material y facilitan la localización de defectos y la determinación de su orientación respecto de la matriz analizada. Los distintos modos de observación (por ejemplo, campo claro y oscuro, haz débil, condición de dos haces, difracción por haz convergente,...), resaltan un gran número de fenómenos como variaciones de composición en las capas, presencia de dislocaciones o precipitados, regiones sometidas a esfuerzo y diferencias de espesor, entre otros.

De entre los compuestos III-V, destacan las estructuras deformadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ crecidas sobre sustratos de InP. Estos sistemas presentan la ventaja de la eliminación del fósforo con respecto a las combinaciones cuaternarias, suprimiendo los problemas de evaporación y difusión de este elemento en los procesos de MBE. La discontinuidad de las bandas de energía de la heterounión es mayor que para otras combinaciones como AlGaAs/GaAs o InGaAs/GaAs¹⁷, favoreciendo el confinamiento de portadores en los pozos de potencial e incrementando la concentración de electrones en el gas bidimensional. Por otro lado, las características del transporte son superiores en el canal de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ porque el esfuerzo introducido mediante la variación de la fracción molar de In respecto del valor $x=0.53$ de adaptación al InP, modifica la concavidad de las bandas de energía en el entorno de los puntos extremos, reduciendo la masa efectiva de los portadores y aumentando el pico de velocidad máxima. La posibilidad de configurar capas comprimidas ($0.53 < x < 1$) y tensadas ($0 < x < 0.53$), con menor desadaptación sobre InP que sobre GaAs, permite mantener una morfología óptima a la vez que amplía la variabilidad de diseño de dispositivos en la denominada "ingeniería de bandas".

La finalidad de nuestro trabajo de investigación es la optimización del crecimiento de heteroestructuras $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}/\text{InP}$ por MBE, para la obtención de dispositivos HEMT funcionales. La presente memoria recoge principalmente los resultados derivados del análisis de las heteroestructuras mediante la microscopía electrónica de transmisión, si bien se complementan con la aportación de técnicas de caracterización óptica y eléctrica. La investigación se ha realizado partiendo del estudio de monocapas de InGaAs y InAlAs crecidas sobre InP, con el objeto de optimizar sus condiciones de crecimiento y asegurar su calidad cristalina, para ir evolucionando después hacia estructuras simples como los pozos cuánticos de InGaAs y pasar finalmente al diseño de dispositivos más complejos, como los transistores HEMT.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES III-V

1.1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

La mayoría de compuestos semiconductores binarios formados por elementos pertenecientes a los grupos III y V de la tabla periódica, cristalizan en el sistema cúbico. La configuración electrónica de los niveles superficiales de los átomos de estos elementos, favorece la hibridación de los orbitales s y p en sp^3 , dando lugar a una distribución tetragonal de enlaces. El resultado es una estructura del tipo zinc-blenda, constituida por dos redes cúbicas centradas en las caras, una para cada uno de los grupos, y desplazadas la una de la otra $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$. Esta disposición supone una estequiometría de 1:1 que se verá localmente alterada únicamente por la presencia de impurezas, la introducción de elementos dopantes o la existencia de defectos puntuales, ya sean vacantes o átomos intersticiales, durante el crecimiento del material. El valor del parámetro de malla (a) del cristal, dependerá de los elementos químicos que formen el compuesto. La figura 1.1 muestra la configuración de la celda unidad correspondiente a la estructura zinc-blenda para una aleación binaria $A^{III}C^V$.

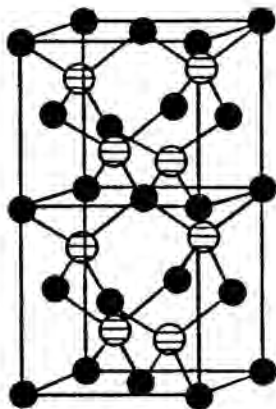


FIG. 1.1. Esquema de la celda unidad correspondiente a una combinación binaria III-V cristalizada en la estructura zinc-blenda.

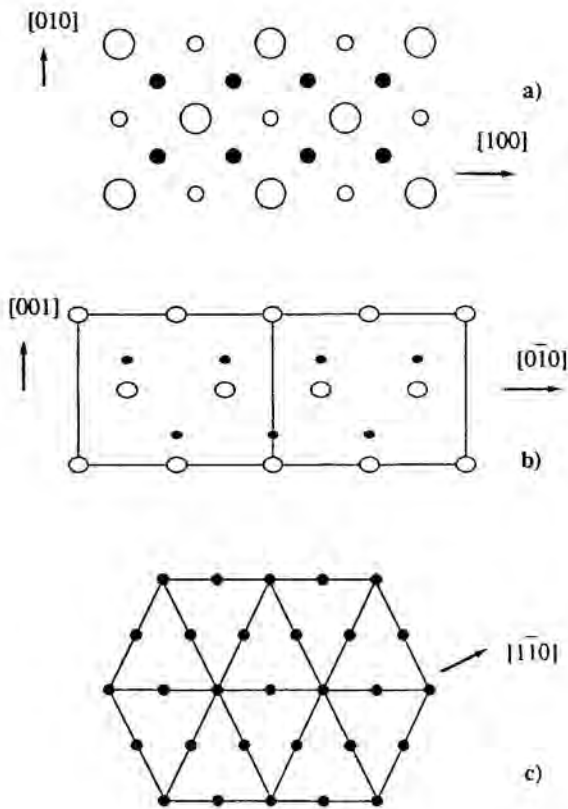


FIG. 1.2. Proyecciones de un cristal fcc en las direcciones a) [100], b) [011] y c) [111].

COMPUESTO	a (Å)	E _g (eV)
AlP	5.451	2.52
AlAs	5.6605	2.239
GaP	5.4512	2.338
GaAs	5.6533	1.519
InP	5.8688	1.421
InAs	6.0584	0.420

TABLA 1.1. Parámetro de malla a y energía de la banda prohibida E_g de algunos compuestos binarios III-V.

ELEMENTO	r_c	e
Al	1.26	1.5
P	1.10	2.1
Ga	1.26	1.6
As	1.18	2.0
In	1.44	1.6

TABLA 1.2. Valor de los radios covalentes r_c y electronegatividad e de algunos elementos III-V.

Las caras del cubo corresponden a los planos equivalentes $\{100\}$, definidos por átomos de un único elemento, al igual que los planos $\{111\}$; los planos $\{011\}$ corresponden a las diagonales del cubo y contienen átomos de los grupos III y V. La figura 1.2, muestra las proyecciones del cristal en las direcciones $[100]$, $[011]$ y $[111]$.

La distribución electrónica en el entorno de un átomo se ve afectada por la electronegatividad del elemento. La diferencia local de carga que se establece entre los dos átomos vecinos, forma un enlace pseudo-iónico que refuerza el propio enlace covalente, el cual será más fuerte cuanto mayor sea la diferencia de afinidades electrónicas entre los dos elementos. Generalmente se asigna un radio covalente a cada especie, cuyo valor da idea de la longitud total del enlace, y por tanto también del parámetro de red. La tabla 1.1 recoge los valores de a para las combinaciones binarias de los elementos In, P, As, Ga y Al, cuyos radios covalentes r_c y electronegatividad e se muestran en la tabla 1.2.

1.1.2 ESTRUCTURA DE BANDAS

La interacción de los niveles s y p del átomo aislado delimita las bandas de valencia (E_v) y de conducción (E_c), y la banda de energía prohibida (E_g), o "gap" del semiconductor. La estructura de bandas de la mayoría de combinaciones III-V presenta tres niveles $E(k)$ en la banda de valencia, derivados de los tres estados posibles del nivel p . Estos tres niveles de E_v tienen un máximo en el centro de la primera zona de Brillouin, con $k=0$. Al formarse el cristal, la interacción spin-órbita, desplaza uno de los $E(k)$ hacia un nivel más profundo en la banda de valencia (Fig. 1.3), y el máximo absoluto de E_v permanece doblemente degenerado en la banda de huecos pesados, $E_v(HH)$ y la de huecos ligeros $E_v(LH)$, de masa efectiva diferente.

Las propiedades del semiconductor vienen determinadas, no sólo por el valor de la banda de energía prohibida E_g entre E_c y E_v sino también por la disposición del mínimo absoluto de la banda de conducción y el máximo absoluto de la banda de valencia. Una configuración que permita la transición directa entre los dos puntos extremos sin modificación de k , favorece la creación o recombinación de portadores, exclusivamente mediante la absorción o emisión de fotones; los materiales que presenten estas característi-

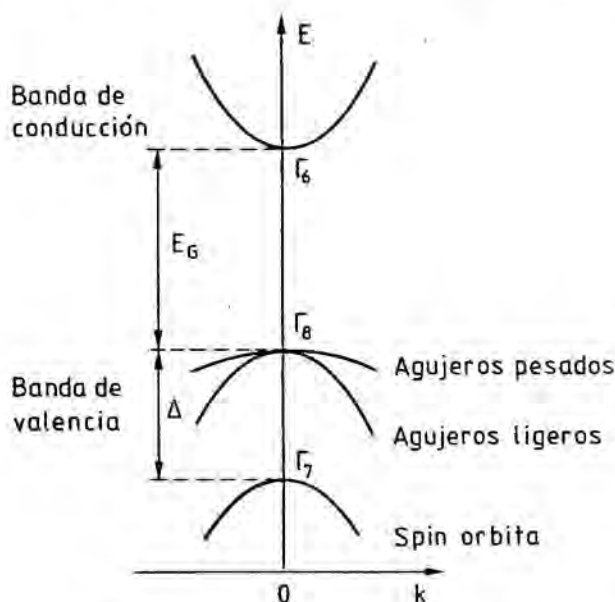


FIG. 1.3. Esquema de la transición directa entre bandas en el entorno del centro de la primera zona de Brillouin para un compuesto III-V.

cas están especialmente indicados para aplicaciones en Optoelectrónica. Este es el caso de compuestos como GaAs, InP y InAs. Para otros compuestos, como por ejemplo AlP, AlAs y GaP, los mínimos de banda prohibida, de valores relativamente grandes, corresponden a transiciones indirectas. La conservación del momento en fenómenos de recombinación, impone la emisión de fonones e induce una dispersión energética que impide el uso de los materiales de gap indirecto como fuentes de emisión, sin embargo son ampliamente utilizados como barreras energéticas para el confinamiento de los portadores. La tabla 1.1 recoge los valores de la banda prohibida para algunas combinaciones binarias de elementos III-V y la figura 1.4 muestra la estructura de bandas completa para el GaAs y el AlAs, de gap directo e indirecto respectivamente.

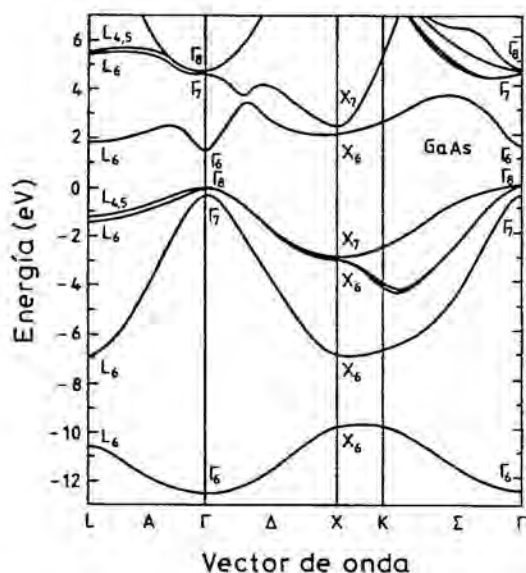


FIG. 1.4a. Estructura de bandas del GaAs. Transición directa en Γ .

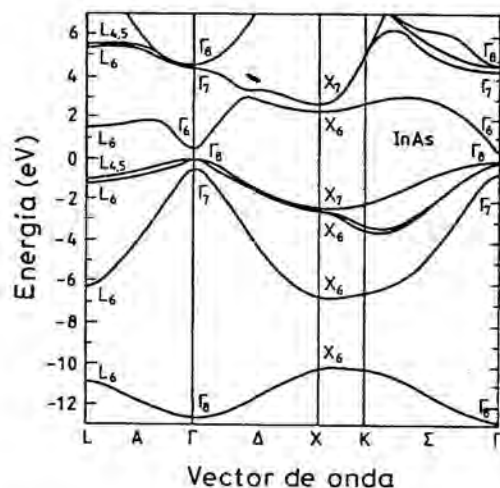


FIG. 1.4b. Estructura de bandas del AlAs con el mínimo de la banda prohibida entre X y Γ .

1.1.3 SOLUCIONES SÓLIDAS DE MATERIALES III-V

Si en un compuesto III-V cristalizado en la estructura zinc blenda, los nudos correspondientes a cada una de las fcc están ocupados por dos o más elementos distintos pertenecientes al mismo grupo, distribuidos de forma aleatoria, se habla de una solución sólida $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$. En el presente trabajo focalizaremos nuestra atención en los compuestos ternarios de tipo $(A_xB_{1-x})^{III}C^{V}$, para los cuales, los nudos de la red correspondiente al grupo III pueden estar ocupados por Ga o In para el caso del $In_xGa_{1-x}As$, o bien por Al o In para el caso del $In_yAl_{1-y}As$.

La diferencia de radios covalentes de los distintos elementos supone una variación del parámetro de malla de la red cristalina. La Ley de Vegard aproxima la variación de a con la composición, de forma lineal respecto de los binarios origen de la aleación. La mayor parte de las restantes propiedades, no siguen esta linealidad. En particular, la banda de energía prohibida varía de forma cuadrática para la mayoría de los compuestos. La figura 1.5 muestra el valor de E_g y la correspondiente longitud de onda λ en función del parámetro de malla, para diferentes combinaciones III-V.

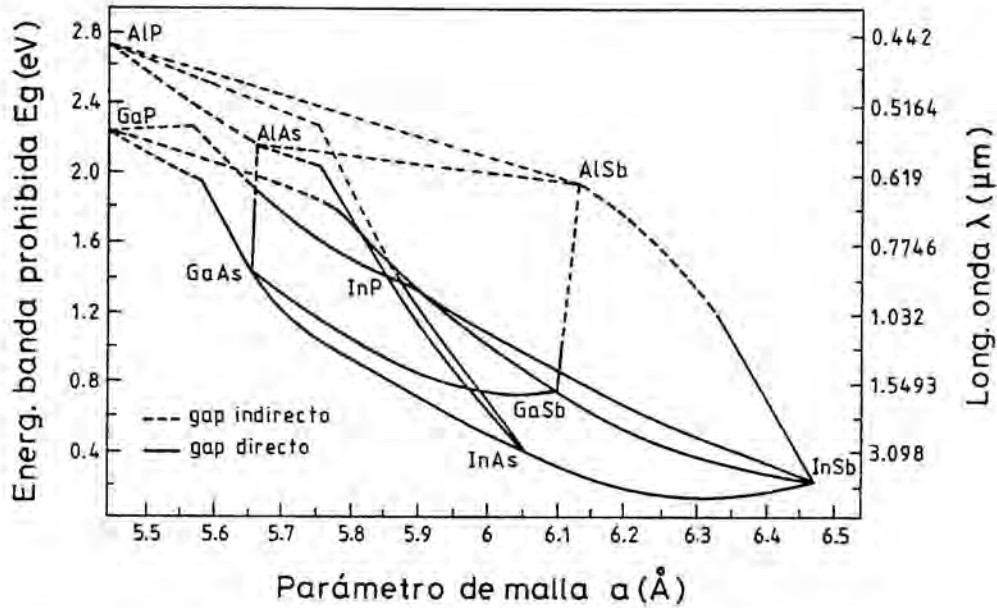


FIG. 1.5. Dependencia de E_g y λ con el parámetro a de la red cristalina. Línea continua: gap directo; línea discontinua: gap indirecto.

Las variaciones de composición pueden llegar a modificar también la disposición de los puntos extremos de la estructura de bandas, como ocurre para el $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ó $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$. Las aleaciones ternarias de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ son de especial utilidad puesto que mantienen un gap directo desde $x=0$ hasta $x=1$. Para el $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$, se tiene una transición directa en Γ para fracciones molares de In mayores que 0.32. En este valor se produce una discontinuidad, y para y_{In} menores, se tiene una transición indirecta entre los puntos extremos $X(E_c)$ y $\Gamma(E_v)$. En la figura 1.5, vemos que los valores de E_g son mayores para el $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ que para el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, por esto, el InAlAs se utiliza como barrera de potencial para confinamiento de los portadores en el canal de InGaAs , de gap menor.

1.2 CRECIMIENTO DE CAPAS DEFORMADAS

Cuando se realiza una epitaxia sobre un sustrato de distinto parámetro de malla, los valores de a y E_g propios del material se ven modificados por la influencia del esfuerzo de deformación elástica a que se ve sometida la estructura. Esta modificación intencionada de las características intrínsecas del material va encaminada a la obtención de propiedades eléctricas específicas, pero conlleva toda una problemática sobre la epitaxia de estructuras deformadas: ¿hasta qué límite es posible mantener el crecimiento pseudomórfico?, ¿cuáles son los mecanismos de relajación plástica de la deformación?, ¿cómo afecta el esfuerzo al modo de crecimiento del material?, ¿qué papel juega el esfuerzo de deformación en los fenómenos de metaestabilización de compuestos cuya composición se prevee termodinámicamente inestable?. Si bien inicialmente, se desarrollaron modelos que respondían de forma aislada a cada una de estas cuestiones, los resultados experimentales han demostrado que existe una clara interrelación entre toda esta fenomenología, dando un fuerte empuje al desarrollo de nuevas teorías para la explicación de los resultados empíricos. En los siguientes apartados se exponen resumidamente los puntos principales de esta problemática.

1.2.1 DEFORMACIÓN TETRAGONAL

Consideremos un sustrato, cuyo parámetro de malla designaremos por a_1 , sobre el cual se va a epitaxiar un material desadaptado, de parámetro de malla a_2 en estado relajado. Dado que el grosor de la capa epitaxiada (t), es en general mucho menor que el del sustrato, se considera éste como

ideal, suponiendo que su estructura no sufre modificación alguna. Si a_2 es mayor que a_1 , la capa se verá sometida a una compresión, mientras que si $a_2 < a_1$, la adaptación se producirá por tensión. El desacuerdo de malla (f), entre la capa y el sustrato se describe mediante la relación $f = (a_2 - a_1)/a_1$.

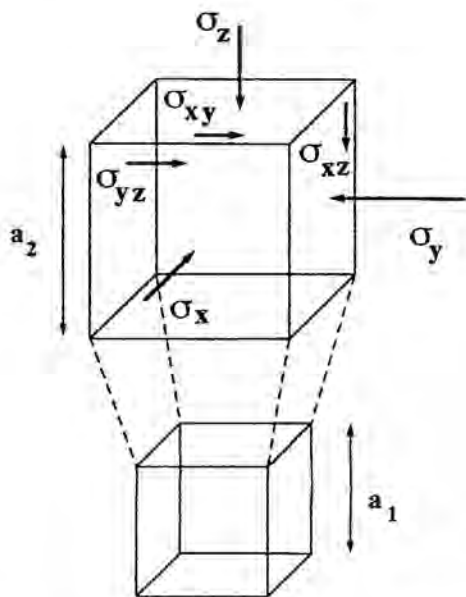


FIG. 1.6. Distribución de esfuerzos que actúa sobre un cristal cúbico sujeto a una deformación elástica.

Para valores pequeños de f , y para t no muy elevados, el crecimiento tiene lugar de forma pseudomórfica, es decir, el material crece sobre el sustrato deformándose elásticamente, y su parámetro de malla a_2 se mantiene igual al del sustrato en las direcciones paralelas al plano xy , $a_2^{\parallel} = a_1$. En principio, cabe pensar que no existe restricción alguna para la dirección de crecimiento, y que por lo tanto a_2^{\perp} podría

mantener el valor a_2 propio del estado relajado. Sin embargo, la Teoría de la Elasticidad Lineal¹⁸ (deformaciones proporcionales a los esfuerzos), muestra que la distribución de esfuerzos que aparece en el material provoca una deformación tetragonal del cristal cúbico primario, tal como se muestra en la figura 1.6. Los esfuerzos inducidos en el cristal y las deformaciones que provocan, vienen ligados a través de los módulos de elasticidad C_{ij}

$$\bar{\sigma} = \bar{C}_{ij} \cdot \bar{\epsilon} \quad (1)$$

donde σ y ϵ representan los tensores de esfuerzos y de deformaciones respectivamente. Imponiendo las condiciones de contorno propias de una deformación biaxial, con componentes de cizallamiento nulas ($\sigma_{ij}=0$ y $\epsilon_{ij}=0$) y esfuerzos normales también nulos ($\sigma_{zz}=0$), entonces

$$2C_{12} \cdot \epsilon_{\parallel} + C_{11} \cdot \epsilon_{\perp} = 0 \quad (2)$$

$$a_{\perp} = a_2 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} f \cdot a_1 \quad (3)$$

siendo ϵ_{\parallel} y ϵ_{\perp} , las deformaciones en las direcciones paralelas (x,y) y perpendicular (z) al plano de crecimiento, es decir $(a_2^{\parallel} - a_2)/a_2$ y $(a_2^{\perp} - a_2)/a_2$ respectivamente. El parámetro de malla en la dirección z, a_2^{\perp} , se ve alterado en función del signo de f. Para un material comprimido, ($f > 0$), el cristal se alarga en la dirección de crecimiento, mientras que para un material tensado, ($a_2 < a_1$, $f < 0$), el valor de a_2^{\perp} es menor que a_2 .

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ x_{In}	C_{11} (10^{10} Pa)	C_{12} (10^{10} Pa)	$f \times 10^{-2}$ ($a_2 - a_1$)/ a_1	$\epsilon_{\perp} \times 10^{-2}$ ($a_{\perp} - a_2$)/ a_2
0.00	11.88	5.37	-3.67	-3.4
0.20	11.17	5.20	-2.29	-2.2
0.53	10.00	4.92	-0.01	0.0
0.63	9.64	4.84	0.68	0.7
0.75	9.22	4.74	1.51	1.5
1.00	8.33	4.53	3.23	3.4

TABLA 1.3. Módulos de elasticidad C_{ij} , de los compuestos binarios (GaAs $x=0$ y InAs $x=1$) y de algunos ternarios. Desadaptación f con respecto al InP y deformación tetragonal ϵ_{\perp} en la dirección de crecimiento.

El compuesto ternario $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ está adaptado al parámetro de malla del InP para $x=0.53$. Así, podemos tener InGaAs en estado de compresión o tensión sobre el sustrato modificando la fracción de In entorno a dicho valor. La tabla 1.3 muestra los módulos de elasticidad de InAs, GaAs, y de algunos casos particulares de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ para diferentes valores de x . En la última columna aparecen las deformaciones tetragonales inducidas por adaptación al parámetro de malla del InP. El caso más extremo corresponde al GaAs, y supone un 3.4% de variación respecto de a_2 en relajación.

1.2.2 CURVATURA DE LA CAPA EPITAXIADA

La distribución de esfuerzos que actúa sobre los constituyentes de una heteroepitaxia, provoca la curvatura del sistema capa-sustrato, tal como se muestra en la figura 1.7. Chu et al.¹⁹ desarrollaron un modelo para el cálculo del radio de curvatura R del conjunto, considerando la posibilidad de una relajación parcial de los esfuerzos mediante la nucleación de dislocaciones en la interficie.

$$\frac{1}{R} = \frac{6t}{t_0^2} \cdot \frac{1}{1 + 6(t/t_0) \left[\left(\frac{\Delta a}{a} \right)_I - \rho b \right]} \quad (4)$$

donde t_0 es el grosor del sustrato, t el de la capa epitaxiada, (en la aproximación de que $t \ll t_0$), y ρ es la densidad lineal de dislocaciones de vector de Burgers b . La curvatura máxima (R menor) se obtiene para una interficie completamente coherente, es decir en ausencia de dislocaciones y siendo $a_2^{\parallel} = a_1$.

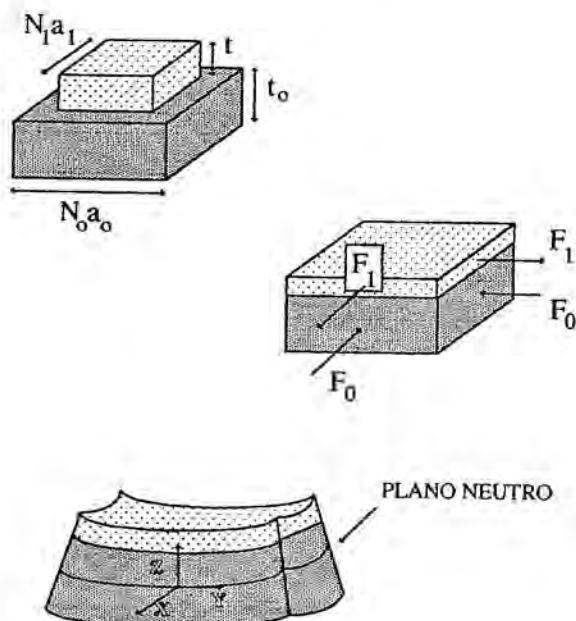


FIG. 1.7. Curvatura del sistema capa-sustrato tras la epitaxia de materiales desadaptados.

Volvamos de nuevo al caso más extremo, y consideremos el crecimiento de GaAs sobre InP. Si tomamos $t_0=350 \mu\text{m}$ y $t=2 \mu\text{m}$, obtenemos un radio de curvatura $R=30 \text{ cm}$. Para una composición $x_{\text{In}}=0.54\%$ se tiene $R=19 \text{ m}$. En general los valores de t para la configuración de un dispositivo son mucho menores de $2 \mu\text{m}$. Para $t=200 \text{ \AA}$ y $x_{\text{In}}=0.63\%$ implica $R=150 \text{ m}$, valor que comparado con las dimensiones del sustrato, supone una curvatura prácticamente despreciable.

1.2.3 EFECTOS DE LA DEFORMACIÓN SOBRE LA ESTRUCTURA DE BANDAS

Los primeros cálculos teóricos sobre los efectos de la deformación en la estructura de bandas del semiconductor fueron realizados por Pikus y Bir²⁰. La deformación elimina la degeneración de la banda de valencia desdoblándola en una banda de huecos pesados $E_v(HH)$ y otra de huecos ligeros $E_v(LH)$ en el entorno de $k=0$. Las diferencias de energía entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la de valencia, siendo E_g el gap del material en estado relajado son ahora²¹

$$E_c - E_{v_{HH}} = E_g + \left[2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} - b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right] \varepsilon_1 \quad (5)$$

$$E_c - E_{v_{LH}} = E_g + \left[2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} + b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right] \varepsilon_1 \quad (6)$$

Para una capa en compresión, $\varepsilon_{||} < 0$, $E_c - E_{HH} > E_c - E_{LH}$, las transiciones de mínima energía corresponden a la recombinación de un electrón y un hueco ligero. Por el contrario, si la capa está sometida a una tensión ($\varepsilon_{||} > 0$) entonces $E_c - E_{HH} < E_c - E_{LH}$ y el mínimo de la banda prohibida en $k=0$ se tiene entre la banda de conducción y la banda de los huecos pesados. La banda prohibida resulta más ancha para el material sometido a compresión que para el deformado por tensión. La figura 1.8 muestra esquemáticamente estas transiciones.

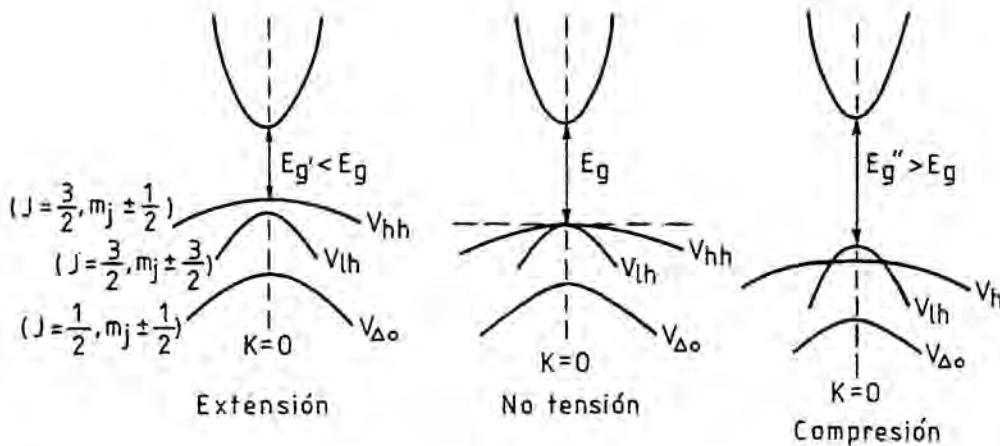


FIG. 1.8. Desdoblamiento de E_v en $k=0$, en la banda de huecos ligeros $E_v(LH)$ y la banda de huecos pesados $E_v(HH)$ para un material deformado elásticamente.

Teniendo en cuenta además que tanto C_{ii} como E_g también dependen de x , se puede representar la variación del gap en función de la fracción molar de In. Los trabajos de People²², en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crecidas sobre InP, recogen de forma muy concisa los cálculos numéricos del valor del gap total en Γ (Fig. 1.9). Recientemente, los resultados de fotoluminiscencia (PL), fotorreflectancia (PR) y doble difracción de rayos-X (DCXRD), han confirmado experimentalmente las primeras predicciones teóricas sobre los efectos de la deformación^{23,24,25,26}.

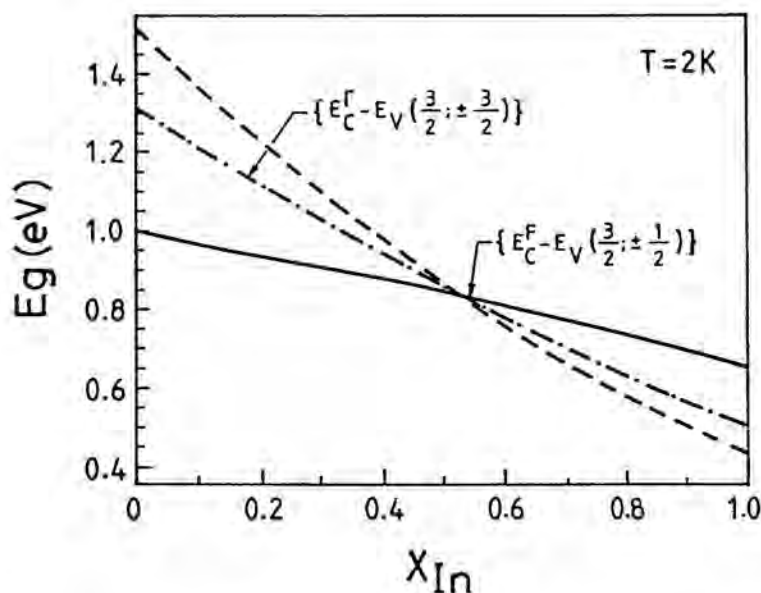


FIG. 1.9. Valor de la banda prohibida de energía para el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crecido pseudomórficamente sobre InP (001) en función de x_{In} . (—) E_g del compuesto ternario en estado relajado; (—) $E_g(\text{HH})$; (---) $E_g(\text{LH})$.

1.2.4 LÍMITE DEL CRECIMIENTO PSEUDOMÓRFICO

La distorsión de los enlaces atómicos para acomodar la desadaptación de parámetros de malla en un crecimiento pseudomórfico, implica una acumulación de energía potencial elástica, a medida que progresa la epitaxia de la capa deformada. En las primeras etapas de crecimiento, la energía interna asociada a una dislocación es mayor que la energía potencial que relajaría y por lo tanto se mantiene un crecimiento coherente entre capa y sustrato, hasta alcanzar un espesor límite (t_c), a partir del cual, la relajación plástica de los esfuerzos mediante la introducción de defectos en el material, resulta energéticamente más favorable que un progresivo incremento de la deformación elástica. Los primeros cálculos teóricos de t_c fueron realizados por Van der Merwe^{27,28} basándose en un balance energético entre la densidad superficial de energía elástica en el material y la energía asociada a una red de dislocaciones en la interficie entre capa y sustrato. La principal limitación del modelo es que considera una formación simultánea de las dislocaciones, cuando en realidad la

aparición de una red es un proceso secuencial y cada dislocación se ve sometida a la influencia de las ya existentes.

Matthews et al.²⁹ (MB) obtuvieron una relación entre el valor de t_c y f , a partir de la condición de equilibrio de las fuerzas que actúan sobre una dislocación: por un lado, la acción de los esfuerzos favorece el deslizamiento de dislocaciones filiformes previamente existentes en el sustrato, formando segmentos de dislocaciones perfectas en la interficie; por otro lado, el esfuerzo de la propia línea de la dislocación se opone a la propagación de ésta, debido al incremento de energía interna que supone aumentar su longitud.

La experiencia muestra que, normalmente, las heteroestructuras mantienen un crecimiento coherente por encima de los límites previstos por el modelo MB, y que el ritmo de relajación es mucho más lento que el teórico una vez superado el espesor crítico. Una posible explicación es la autolimitación del proceso de relajación debido a que el número de fuentes heterogéneas de dislocaciones (filiformes en el sustrato, restos de óxidos en la interficie, impurezas...) es insuficiente para permitir la relajación completa de los esfuerzos. Por lo tanto se deben considerar nuevas fuentes de dislocaciones: los mecanismos de multiplicación entre las ya existentes y la nucleación espontánea mediante la formación de bucles de dislocación en la superficie de crecimiento³⁰.

People et al.³¹ (PB), propusieron un modelo alternativo para la determinación de t_c , nuevamente basado en una condición de equilibrio, pero esta vez estableciendo un balance entre la energía de deformación elástica y la energía asociada a las dislocaciones, en ausencia de dislocaciones previas en el sustrato. La figura 1.10, muestra los valores de t_c calculados según MB y PB, para estructuras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crecidas sobre InP , en función de la fracción molar de In . Marée et al.³² han mejorado las anteriores teorías, teniendo en cuenta las barreras de fricción de Peierls-Nabarro, opuestas al movimiento de las dislocaciones, y la energía de activación para la nucleación de otras nuevas, considerando además la disociación de las dislocaciones de 60° en función del signo del esfuerzo (tensión o compresión de la capa).

Sin embargo, un cálculo completo no debe considerar sólo la energía de nucleación asociada a la aparición de una nueva dislocación, sino que ha de describir la cinemática del proceso, es decir, el movimiento de los defectos en función del tiempo y de la temperatura³³. Por otro lado, un factor importante a la hora de modelizar la relajación de la deformación, es la propia interacción entre las dislocaciones^{34,35}, fenómeno que actúa como un mecanismo de freno a la propagación de los defectos y a su nucleación^{36,37}. En estas condiciones, Dodson et al.³⁸ (DT), indican que el sistema no puede alcanzar un equilibrio termodinámico de mínima energía. Introduciendo el concepto "exceso de esfuerzo", consideran que la deformación remanente en el sistema es la fuerza efectiva que determina el ritmo de relajación, proponiendo un proceso dependiente del tiempo, con una velocidad de propagación de las dislocaciones sometida a activación térmica, y que varía proporcionalmente al exceso de esfuerzo. Hull et al.³⁹ han evidenciado mediante experiencias de recocido "in situ" durante observaciones TEM en sistemas $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, que el movimiento de las dislocaciones responde, en efecto, a una activación térmica, calculando una energía de 1.1 eV para $x=0.25$. Asimismo, a partir de las mediciones de la longitud media de una dislocación y de la densidad superficial de puntos límite que marcan el final de una línea de dislocación, deducen que la

interacción entre las dislocaciones limita su propio crecimiento. Existen sin embargo, teorías contradictorias a la idea de que las dislocaciones ya existentes frenen la nucleación de otras o su desplazamiento. Willis et al.⁴⁰, plantean justamente la situación opuesta, sugiriendo que las interacciones tienen el efecto de atraer nuevas dislocaciones.

Recientemente, Fox et al.⁴¹ han presentado una teoría que unifica las premisas del modelo cinemático (DT) sobre activación térmica de la nucleación y velocidad de movimiento de las dislocaciones, y las del modelo de equilibrio de fuerzas (MB), teniendo en cuenta las barreras contra el desplazamiento, por fenómenos de fricción e interacción entre dislocaciones. La conclusión más importante de la teoría es que estas fuerzas de fricción dan lugar a la aparición de una deformación remanente en el material, que no puede ser acomodada por la nucleación de dislocaciones, ni siquiera a espesores de capa grandes.

Los resultados experimentales obtenidos para diferentes heteroestructuras y técnicas de caracterización no se ajustan a ninguno de estos modelos en particular. Algunos autores presentan una clara concordancia con el modelo MB; Temkin et al.⁴² han determinado valores de t_c muy próximos a los teóricos para pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre InP ; Andersson et al.⁴³, también encuentran una total correspondencia con MB en el sistema $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Por otro lado, las caracterizaciones ópticas de Elman et al.⁴⁴ en pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ muestran valores de t_c menores que los predichos por el modelo MB para $x > 0.25\%$, y t_c mayores, para $x < 0.25\%$. También existen claras discrepancias, encontrando t_c mayores que los calculados a partir del modelo MB en sistemas formados por $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ⁴⁵ y $\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$ sobre InP ^{46,47}. Tacano et al.⁴⁸, han determinado mediante observaciones RHEED, la posibilidad de tener estructuras deformadas de InGaAs sobre InP con valores por encima de los límites MB, con una aceptable relación con el modelo de equilibrio energético PB. Sin embargo, Fritz et al.^{49,50} han puesto claramente de manifiesto que las mediciones de t_c muy por encima del modelo MB no siempre son debidas a una ausencia de relajación de los esfuerzos, sino que dependen fuertemente de la resolución de la técnica de caracterización empleada para la determinación del espesor crítico. Así, mientras los análisis por difracción de rayos X necesitan una densidad relativamente alta de dislocaciones para notar un corrimiento del ángulo de difracción, las técnicas de caracterización óptica y eléctrica resultan mucho más sensibles para detectar el inicio de la relajación. Gourley et al.⁵¹ han comprobado mediante Microscopía de la Fotoluminiscencia, que los valores de t_c para $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ se acercan mucho más a los límites de MB.

Las comparaciones respecto de los modelos de no equilibrio tampoco han proporcionado resultados mucho más evidentes en varios sistemas como GaAs/Se ⁵² y $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ⁵³. Whaley et al.⁵⁴ presentan un buen ajuste con DT para la relajación de tensiones según f y x , en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre GaAs , y han evidenciado la clara dependencia del grado de relajación de un material con la temperatura de crecimiento; sin embargo, mientras DT predice una relajación en función del tiempo, y por lo tanto una modificación continua del parámetro a_2^{\parallel} de la capa hacia el valor a_2 de relajación, Whaley et al.⁵⁴ han puesto de manifiesto la congelación de la relajación una vez se ha detenido el crecimiento. Los resultados de Wie et al.⁴⁵ en InGaAs sobre GaAs , muestran una aceptable aproximación con DT, pero ajustando los parámetros del modelo a cada caso particular en función del valor de f .

La gran variabilidad en la determinación experimental de los valores de espesor crítico apunta hacia una complejidad mucho mayor de los procesos de relajación de las deformaciones que los mecanismos de nucleación e interacción de dislocaciones considerados en las distintas teorías comentadas⁵⁵. Estos modelos describen el cristal en la aproximación de un medio continuo, analizando el estado de deformación lejos del núcleo de las dislocaciones, y por tanto considerando un campo de deformaciones homogéneo. A medida que aumenta la desadaptación de parámetros de malla, el valor de espesor crítico se reduce; para f altas, t_c se aproxima a las dimensiones del núcleo de la dislocación, con lo que la aproximación deja de ser válida. Los cálculos atómicos de las desviaciones de los ángulos y longitudes de enlace de los átomos respecto de su estado relajado, predicen valores de t_c menores que los de los modelos de medio continuo a medida que f aumenta, ajustándose relativamente bien a los resultados experimentales en InGaAs/GaAs⁵⁶.

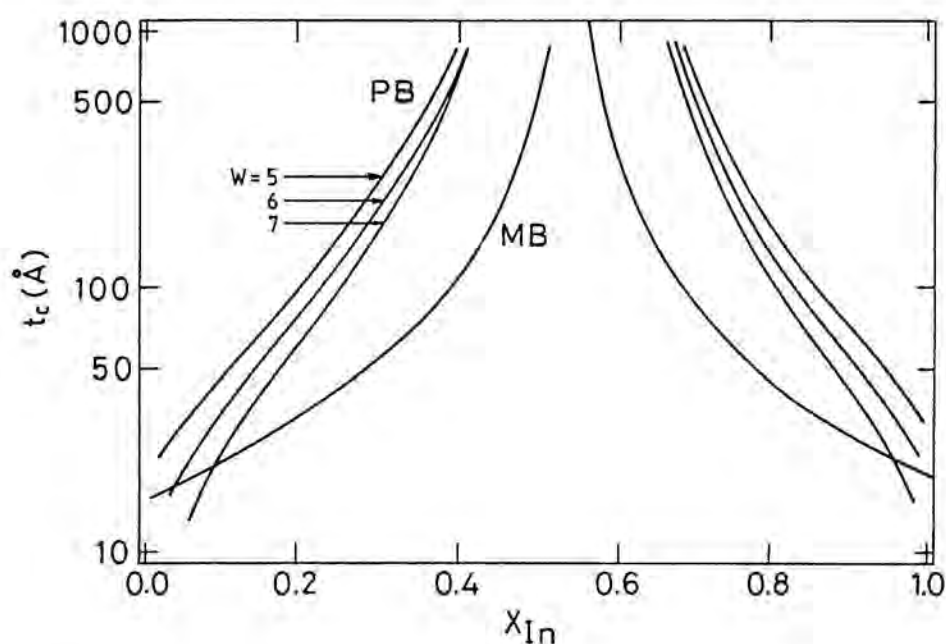


FIG. 1.10. Valores de espesor crítico según los modelos de Matthews-Blakeslee (MB) y People y Bean (PB), para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crecido sobre InP en función de x_{In} .

Si además el medio es inhomogéneo, pueden existir centros localizados de esfuerzo que, o bien pueden favorecer la nucleación espontánea de dislocaciones, o bien dificultar su desplazamiento e incluso actuar como puntos de anclaje. Mahajan et al.⁵⁷ han mostrado que los procesos de deslizamiento y salto de las dislocaciones se ve ciertamente limitado en aquellos materiales que presentan fluctuaciones de composición como consecuencia de la separación de fases inducida por su descomposición espínodal.

Por otro lado, se ha demostrado que en una capa deformada elásticamente, la superficie plana es una configuración inestable que fácilmente puede devenir hacia una morfología rugosa como

mecanismo de relajación de los esfuerzos⁵⁸. De hecho, el modo de crecimiento tridimensional puede tener su origen en esta inestabilidad. Existen indicios experimentales de la formación de una superficie rugosa, antes de la aparición de dislocaciones o formación de islas propiamente dichas, en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ crecidas sobre InP ⁵⁹.

Los dos siguientes apartados se dedican específicamente a los dos puntos anteriores, con el objeto de clarificar la importancia que tiene el modo de crecimiento y la separación de fases en el crecimiento pseudomórfico de materiales III-V.

1.2.5 MODOS DE CRECIMIENTO

Se han descrito tres diferentes modos de crecimiento para la heteroepitaxia de materiales desadaptados al sustrato. El más sencillo es el denominado modo bidimensional (2D) o de Frank van der Merwe (Fig. 1.11a): los átomos se van incorporando al plano de crecimiento durante la epitaxia, y no se inicia un nuevo plano hasta que se completa una monocapa. Cuando la densidad superficial de energía en el sustrato, supera la suma de la energía superficial de la capa y la energía en la región interfacial, se favorece la aparición de islas sobre el sustrato, dando lugar a un segundo modo de crecimiento denominado tridimensional (3D) o de Volmer-Weber (Fig. 1.11b); existe un tercer modo llamado de Stranski-Krastanov (2D-3D) (Fig. 1.11c), caracterizado por un crecimiento capa a capa durante las primeras etapas de la epitaxia, seguido de una nucleación tridimensional de islas al superar un cierto espesor que denominaremos t_{2D-3D} . Este último modo de crecimiento es muy frecuente en sistemas deformados como $\text{GaInP}/\text{GaInAs}/\text{GaAs}$ ⁶⁰, $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ ^{61,62}, InAs/GaAs ^{63,64} y GaAs/InP ⁶⁵, entre otros.

El modo de crecimiento de cada heteroestructura en particular, será aquel mediante el cual el sistema adopta un mínimo de energía, y depende del valor de la desadaptación inicial y de las condiciones en que se realice la epitaxia. Berger et al.⁶⁶ han mostrado, que para heteroestructuras deformadas, el equilibrio de mínima energía libre del sistema, corresponde, no a una superficie plana obtenida mediante un crecimiento 2D, sino a una superficie tridimensional en cuyas islas, los valores de las longitudes de enlace entre los átomos son más próximas a los valores propios del material en estado relajado, observando en los espectros de RHEED ("High Energy Electron Diffraction"), transiciones bruscas de un crecimiento 2D a 3D, en estructuras $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre GaAs a medida que aumenta la fracción de In, y con una variación gradual del parámetro a_2^{\parallel} hacia a_2 en ausencia de dislocaciones.

Modelos teóricos⁶⁷ basados en la comparación de los potenciales químicos del sustrato y de la capa epitaxiada han mostrado la enorme influencia de la desadaptación en la determinación del modo de crecimiento, así como el hecho de que una superficie uniforme (2D), casi nunca resulta la configuración de mínima energía una vez que se han crecido un número de monocapas con una cierta

desadaptación. Por otro lado, la existencia de una barrera energética para la activación del modo 3D y las limitaciones cinéticas a la difusión de los átomos a bajas temperaturas pueden inhibir la formación de islas manteniendo el crecimiento bidimensional.

La cuestión que emerge de forma inmediata es la relación existente entre el espesor crítico t_c , que marca el límite entre el crecimiento pseudomórfico y la aparición de dislocaciones y los límites de crecimiento bidimensional t_{2D-3D} , en función del valor de desadaptación f entre capa y sustrato. Recientemente, Price et al.⁶⁸ ha propuesto un modelo para explicar los valores de espesor crítico y las transiciones entre modos de crecimiento en estructuras $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ fuertemente deformadas, deduciendo que el parámetro que determina la transición a un modo 3D viene dado por la relación entre la deformación remanente en el material respecto a un incremento de espesor. Sin embargo, una de las hipótesis fundamentales de este modelo es la consideración de que la formación de islas está inducida por la presencia de dislocaciones en el límite de $t=t_c$. Este supuesto ha sido refutado por la evidencia experimental del crecimiento en islas en ausencia de dislocaciones en varios sistemas entre ellos Ge/Si ^{69,70}, GaAs/Si ⁷¹, InGaAs sobre GaAs ^{72,73,74}, InGaAs ⁷⁵ y InAlAs ⁷⁶ sobre InP .

Snyder et al.⁷⁷, basándose en el análisis de las oscilaciones RHEED de estructuras $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre GaAs , ha presentado un modelo alternativo para la descripción del proceso de crecimiento: para sistemas adaptados o con limitaciones cinéticas severas, se tiene un crecimiento 2D; para sistemas desadaptados, a baja temperatura, se produce la nucleación de pequeñas islas 2D, induciendo una cierta rugosidad en la interficie; en los primeros estadios del crecimiento, la incorporación de los átomos se realiza preferentemente en los bordes de estas islas antes que en una segunda capa, manteniéndose un crecimiento quasi-bidimensional; a medida que el crecimiento progresa, el esfuerzo induce una diferencia de potenciales químicos que a su vez favorecen el proceso 3D, sin necesidad de incluir la presencia de defectos. La relajación del esfuerzo puede producirse exclusivamente mediante la aparición de dislocaciones en un crecimiento 2D, o mediante la formación de islas 3D con una posterior relajación de las mismas también con dislocaciones, teniendo uno u otro mecanismo en función de la temperatura de crecimiento T_g y de la desadaptación inicial representada por x_{In} . Los resultados experimentales de Gendry et al.⁷⁵ en InGaAs sobre InP , muestran la dependencia con T_g del límite t_{2D-3D} y que para $T_g=525^\circ\text{C}$ y

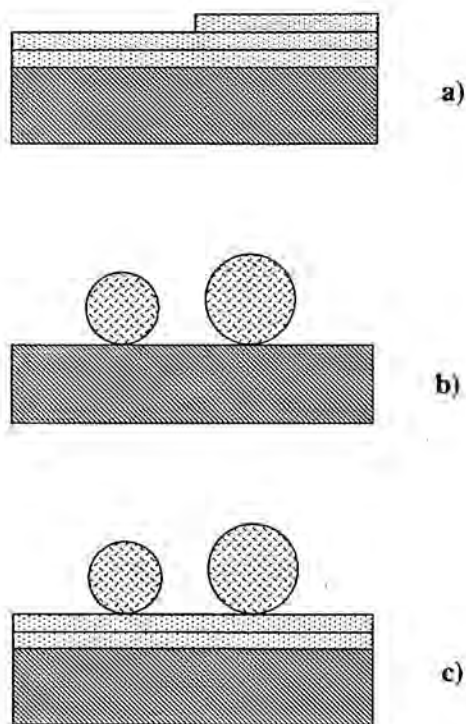


FIG. 1.11. a) Crecimiento bidimensional o de Frank van der Merwe. b) Crecimiento tridimensional o de Volmer-Weber. c) Crecimiento 2D-3D o de Stranski-Krastanov.

$f > 1.7\%$, se alcanza el valor t_{2D-3D} antes que t_c , en consonancia con el modelo de Snyder. Los trabajos de Yao et al.^{61,78} en multicapas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, destacan que la influencia de los esfuerzos conduce aún a una complejidad mayor en el modo de crecimiento: el coeficiente de incorporación de los elementos que alcanzan la superficie es mayor en las regiones sometidas a menor deformación, que en las zonas fuertemente deformadas, por lo tanto se produce un fenómeno de alineación de las islas que van apareciendo en las subsiguientes capas de la epitaxia. Este mismo autor propone la existencia de dos espesores críticos, uno para la aparición de dislocaciones (t_c) y otro para la formación de defectos complejos (t_{SF}), para relajar los esfuerzos.

Como resumen, simplemente comentar que los resultados recogidos en la literatura muestran una enorme dispersión de los valores de t_c y t_{2D-3D} , muchas veces contradictorios, y con distintas implicaciones en el deterioro de las propiedades eléctricas y ópticas del material, según las técnicas de caracterización.

1.2.6 DOMINIO DE INMISCIBILIDAD

Las teorías de Cahn⁷⁹ predicen que, en una combinación binaria de elementos, no todas las composiciones son posibles es decir, existe un gap de miscibilidad dentro del cual el sistema no es estable. El criterio de estabilidad viene dado por condiciones de equilibrio termodinámico. Una cierta composición será estable, siempre que una variación infinitesimal de la concentración de alguno de los componentes implique un incremento de la energía libre de Gibbs (G) del sistema. La línea de separación que marca el límite de estabilidad depende de la temperatura y se denomina límite espinodal. Las composiciones que se sitúan dentro de la curva espinodal (Fig. 1.12), sufrirán una separación de fases que dará lugar a una modulación de composición cuya longitud de onda es función de los coeficientes de difusión de los componentes. Las combinaciones ternarias de elementos III-V pueden considerarse como una combinación de las respectivas fases binarias $(\text{III-V})_{1-x}(\text{III}'\text{-V})_x$, y por lo tanto también se ven sometidas a condiciones de inestabilidad según la curvatura de la energía de Gibbs del sistema en función de las variaciones de x .

Stringfellow⁸⁰, basándose en el modelo DLP ("Delta-Lattice Parameter"), mostró que las combinaciones III-V de elementos con distinto parámetro de malla, presentan un gap de miscibilidad y temperaturas críticas (T_c) que se incrementan a medida que aumentan las diferencias de parámetro, pero que al realizar la epitaxia sobre un sustrato⁸¹, se produce un fenómeno de estabilización que disminuye el valor la temperatura crítica por debajo de la cual se produce la descomposición espinodal. Así, prácticamente todos los compuestos resultan estables a temperatura ambiente.

Las teorías de De Crémoux⁸², indican que, cuando se realiza un crecimiento epitaxial pseudomórfico, la expresión de G , además de los incrementos de entropía y entalpía como consecuencia de la mezcla de los componentes, contiene un término adicional que representa la

energía elástica de deformación inducida por la desadaptación entre la capa y el sustrato. La relación entre los parámetros de interacción química y de interacción elástica configuran el término correspondiente a la entropía como el factor determinante de la curvatura de la función de Gibbs. La contribución de este término de energía elástica provoca una estabilización de los compuestos en un rango de composiciones y temperaturas que en estado relajado se situarían dentro del gap de miscibilidad.

Stringfellow⁸¹, sugiere que los materiales crecidos en estado relajado mediante técnicas de epitaxia como LPE ("Liquid Phase Epitaxy") o VPE ("Vapour Phase Epitaxy") en las que se mantienen condiciones próximas al equilibrio, estarán sometidos a gaps de miscibilidad. El crecimiento coherente entre capa y sustrato conduciría sin embargo a una estabilización del compuesto. Por otro lado afirma que, dado que la epitaxia por haces moleculares, es un proceso controlado más por limitaciones cinéticas que termodinámicas, es posible el crecimiento de compuestos metaestables, con composiciones que caen dentro del rango de miscibilidad. Existen resultados empíricos que ilustran toda una variedad de situaciones. Por un lado, confirmaciones experimentales de descomposición espinodal en el crecimiento de estructuras dentro del gap de miscibilidad, con el mismo parámetro de malla que el sustrato. También hay evidencias que muestran la posibilidad de obtener en estado metaestable, estructuras supuestamente inestables, al ser crecidas sobre un sustrato de distinto parámetro de malla⁸³. Y por último, varios autores han resaltado los fenómenos de descomposición espinodal en materiales crecidos con diferentes estados deformados^{84,85} y por diferentes técnicas de epitaxia como VPE⁸⁴, LPE⁸⁶, OMVPE⁸⁷ e incluso por MBE⁸⁸.

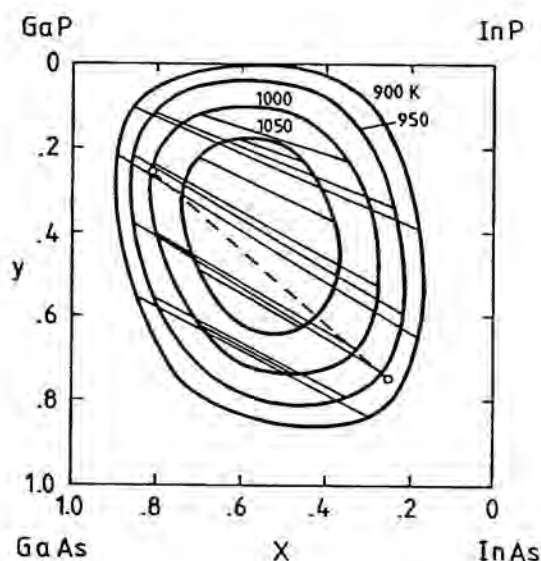


FIG. 1.12. Curvas isotermas del gap de inmiscibilidad predichas por las teorías de De Crémoux, para combinaciones InGaAsP.

A pesar del gran número de trabajos realizados sobre la caracterización estructural de las capas con descomposición espinodal, existen muy pocos estudios sobre la influencia de la separación de fases en la relajación de los esfuerzos y la formación de defectos. Solamente algunos autores han puesto de manifiesto que en estas capas no aparece una clara red de dislocaciones en la interficie en las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$, como resulta habitual para otros compuestos. Finalmente, un fenómeno íntimamente relacionado con la estabilización de los compuestos III-V crecidos dentro del gap de miscibilidad, es la existencia de estructuras ordenadas a nivel atómico, cuyas características básicas pasamos a describir en el próximo apartado.

1.2.7 ORDEN ATÓMICO EN MATERIALES III-V

Hemos visto que en un compuesto binario AC, la disposición de los elementos de los grupos III y V en dos subredes fcc interpenetradas, da lugar a la estructura zinc-blenda, cuyo tetraedro unidad, formado por un átomo central C y los cuatro átomos A que lo rodean, se describe mediante el índice de coordinación $n=4$. En las combinaciones ternarias $A_xB_{1-x}C$, (similarmente en las cuaternarias), la existencia de dos tipos de átomos del grupo III, permite configurar distintas unidades tetraédricas según el índice n (Fig. 1.13). Un compuesto completamente desordenado estaría constituido por una distribución puramente estadística de estos tetraedros.

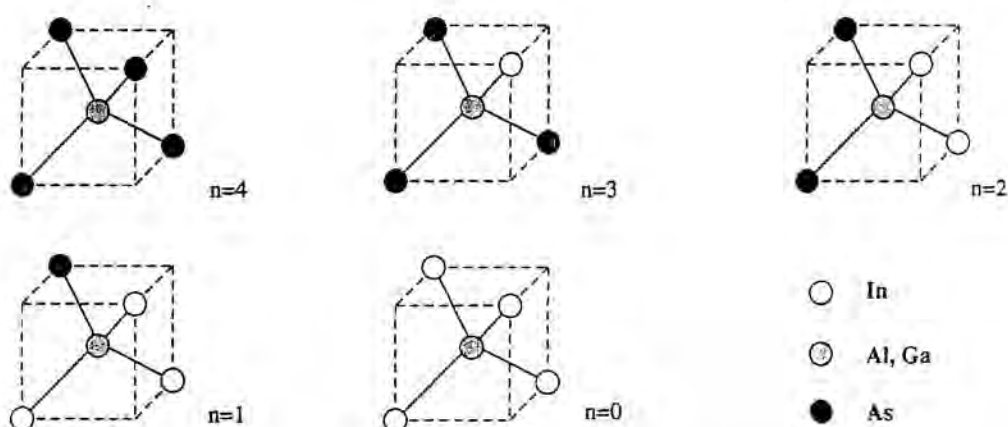


FIG. 1.13. Distintas configuraciones del tetraedro unidad de un compuesto ternario $A_xB_{1-x}C$, para los distintos valores de n desde $n=0$ a $n=4$.

No obstante, las mediciones de EXAFS ("Extended X-Ray Absorption Fine Structure")^{89,90}, han demostrado una tendencia a mantener los valores de las longitudes de enlace A-C y B-C en el compuesto ternario, iguales a las que se tienen en los respectivos binarios AC y BC, permitiendo entonces la estabilización de unas fases ordenadas⁹¹, descritas por una distribución espacial periódica de las unidades tetraédricas (Fig. 1.14a): a) estructura zinc blenda convencional $n=0$ y $n=4$; b) estructura calcopirita (tipo CuFeS_2) y tetragonal simple, con $n=2$; c) estructuras luzonita (Cu_3AsS_4), famatinita (Cu_3SbS_4) y tipo CuPt, con $n=1,3$. Existen evidencias experimentales de estas configuraciones ordenadas, para la mayor parte de combinaciones III-V, entre ellas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ⁹², $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ ⁹³ y $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ^{94,95}. La alternancia ordenada de las especies A y B en las anteriores superestructuras, da lugar a una doble periodicidad geométrica de mayor espaciado que la propia de la red cristalina, que en los diagramas de difracción de TEM, se traduce en la presencia de reflexiones adicionales, a distancias fraccionarias entre las principales de la estructura zinc-blenda (Fig. 1.14b). El análisis detallado de estos diagramas, permite identificar las fases ordenadas, y establecer el grado de ordenación en función de la intensidad de las correspondientes reflexiones. Las imágenes en campo oscuro revelan, además, los dominios de orden⁹¹.

Finalmente, es obvio que el crecimiento del material en estado de ordenación, modifica sus propiedades ópticas y eléctricas con respecto a las de su estructura desordenada. Como ejemplo, la reducción del valor de la banda prohibida, observada en compuestos de GaInP ordenados⁹⁶, o una movilidad anisótropa de portadores según la distribución de los dominios de orden⁹⁷. La cuestión más importante emerge cuando se consideran todos los fenómenos de inestabilización en su conjunto: ¿qué papel juega el substrato en el crecimiento pseudomórfico sobre la estabilización del compuesto dentro del gap de miscibilidad?, ¿en qué condiciones de temperatura y desadaptación se tendrá descomposición espinodal u orden? ¿qué interrelación existe entre el modo de crecimiento y la relajación de los esfuerzos de la epicapa?. Todos estos interrogantes serán analizados en el transcurso de la investigación.

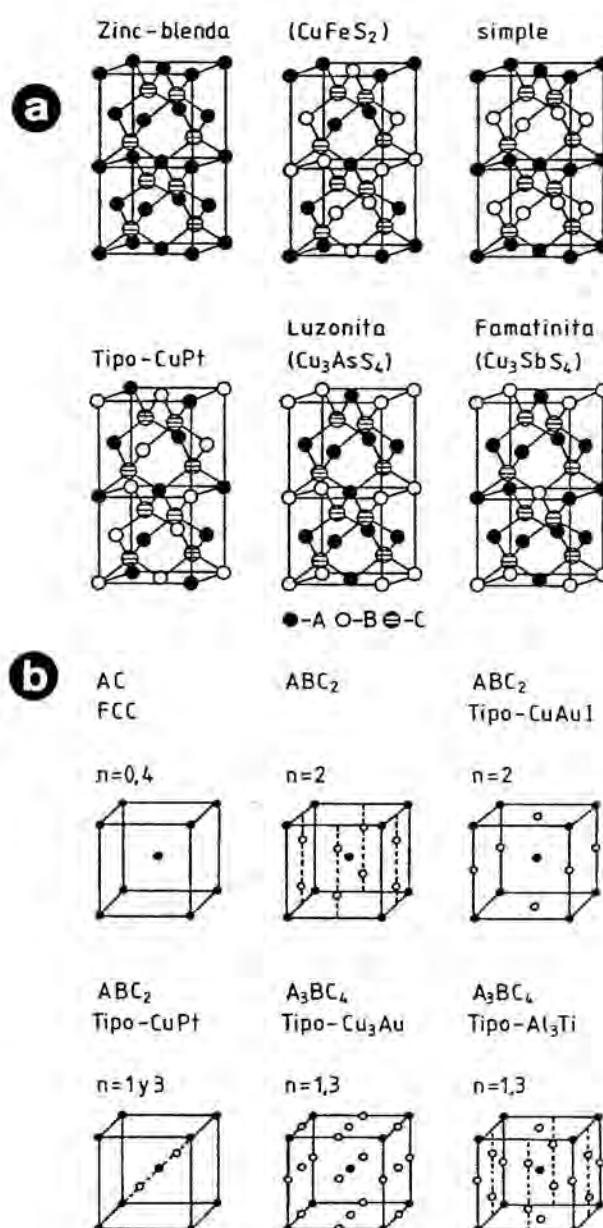


FIG. 1.14. Posibles superestructuras ordenadas en un compuesto ternario $A_xB_{1-x}C$. a) Distribución espacial de los elementos en las redes fcc. b) Red recíproca de las distintas configuraciones de a).

1.2.8 PROBLEMÁTICA INHERENTE AL CRECIMIENTO PSEUDOMÓRFICO

Este apartado pretende realizar un breve recorrido por un buen número de factores que sin duda afectan a los mecanismos de relajación de los esfuerzos, y que no se han tenido en cuenta en los modelos teóricos convencionales.

a) Influencia del signo de la tensión

Varios autores han puesto de manifiesto las diferencias existentes entre muestras sometidas a tensión ($f < 0$) o a compresión ($f > 0$). Salokatve et al.⁹⁸, tras observaciones realizadas en capas de InGaAs epitaxiadas sobre InP, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), sugieren un modo de crecimiento diferente según el signo de f : si $f < 0$ la deformación aumenta la longitud de enlace incrementando la barrera energética para la difusión superficial y disminuyendo los coeficientes de difusión atómica. Bennet et al.^{99,100} han encontrado por mediciones de elipsometría, que capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ sobre InP con $f > 0$, presentan una cierta anisotropía óptica debido a la rugosidad de la superficie, mientras que no ocurre así para $f < 0$. Contrariamente, la anisotropía es más evidente en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ para $f < 0$ que para $f > 0$, deduciendo igualmente que el estado de rugosidad de las superficies depende del signo de la deformación. Ghaisas. et al.¹⁰¹, han realizado simulaciones basadas en la influencia de la configuración de la superficie sobre el coeficiente de incorporación de los átomos, en sistemas GaAs/Si, InGaAs/GaAs y InGaAs/InAlAs/InP, mostrando las diferencias entre la tensión y compresión en la determinación del modo de crecimiento. Para valores semejantes de desadaptación (4%), las capas tensadas crecen esencialmente en modo 2D, mientras las capas comprimidas siguen un crecimiento 3D. Asimismo, describen un proceso cinemático de formación de defectos puntuales en los bordes de las islas, que se convierten en defectos bidimensionales cuando éstas coalescen y que se propagan por toda la capa a medida que la epitaxia progresa.

b) Asimetría de la relajación

Durante la relajación plástica de la deformación, los fenómenos de interacción y multiplicación entre dislocaciones, no tienen lugar de forma aleatoria, sino que la distribución final es función de la relación entre los posibles vectores de Burgers de las dislocaciones en un cristal de tipo zinc-blenda. El resultado de la interacción depende fuertemente de la energía asociada al núcleo de la dislocación, en cuyo entorno, la teoría de elasticidad lineal ya no es válida.

Mazzer et al.¹⁰² han mostrado que el campo de deformaciones inducido por la presencia de una red de dislocaciones perpendiculares no es homogéneo ni biaxial, sino que presenta una componente asimétrica que conlleva una deformación ortorrómbica de la celda primitiva. Varios resultados en combinaciones III-V han confirmado esta idea, resaltando una clara asimetría en la densidad de dislocaciones existentes en heteroestructuras relajadas entre las direcciones $[011]$ y $[0\bar{1}\bar{1}]$ ^{99,103,104}. Este mismo autor¹⁰⁵ propone la existencia de un espesor crítico t_c , próximo a los valores predichos por Matthews, a partir del cual las dislocaciones aparecen prácticamente en una

sola dirección; sin embargo, no se produce una relajación considerable de la deformación hasta que se alcanza un segundo espesor crítico t_c' ; a partir de este punto, el ritmo de relajación de los esfuerzos se separa de las predicciones basadas en los modelos de equilibrio; la asimetría de la red de dislocaciones, que se mantiene incluso hasta espesores $t > 2t_c'$, induce una deformación de la celda primitiva manteniendo tres grados de libertad, con lo que la deformación en z ϵ_z , ya no viene impuesta por la deformación en el plano de crecimiento, $\epsilon_{||}$, es decir, la deformación en una dirección es independiente de cualquier otra. En estas condiciones la aproximación de un cristal virtual (VCA) es una simplificación demasiado severa para poder ser aplicada a las combinaciones complejas de elementos III-V, cuyas longitudes y ángulos de enlace, no siguen la ley de Vegard, a pesar de que ésta sí predice con exactitud el valor final del parámetro de malla¹⁰⁶. Así, los modelos teóricos sobre espesor crítico y las teorías termodinámicas de estabilización dejarían también de ser válidas.

Mbaye et al.¹⁰⁷ ha mostrado que las combinaciones ternarias acomodan mejor la desadaptación precisamente por la posibilidad de modificar con relativa facilidad los valores de los ángulos y longitudes de enlace de un átomo con sus inmediatos vecinos. Un estudio atómico basado en un modelo de campo de fuerzas de valencia (VFF), muestra que éste es el origen de los fenómenos de estabilización de los compuestos durante el crecimiento epitaxial. Asimismo, la distribución tetragonal de posibles enlaces con un átomo C ($A_nB_{4-n}C$), amplía los grados de libertad para la acomodación de los esfuerzos y favorece la aparición de superestructuras ordenadas en la capa epitaxiada, tal como hemos descrito en el apartado anterior.

c) Influencia del esfuerzo en los fenómenos de estabilización

Kazakov et al.¹⁰⁸ han destacado la dualidad de la influencia del esfuerzo en la estabilidad de los compuestos III-V. Si bien la energía de deformación elástica puede eliminar la descomposición espinodal en crecimientos pseudomórficos tal como predicen las teorías de De Crémoux⁸² y Stringfellow⁸¹, también actúa como una fuerza efectiva que provoca esta descomposición, como consecuencia de la deformación de las longitudes y ángulos de enlace de los elementos que componen el material. Contempla dos casos extremos, por un lado una composición aleatoria del material (más estable desde el punto de vista teórico del cálculo de energía libre de Gibbs), y por otro, una ordenación de las especies (como experimentalmente se ha observado que ocurre). En ambos casos, las simulaciones numéricas sobre sistemas $In_{1-x}Ga_xP_{1-y}As_y$ sobre InP y GaAs, conducen a un comportamiento muy indiscriminado del gap de miscibilidad debido a la complejidad de la curvatura de la función de Gibbs y a la anisotropía cristalina de los materiales III-V, y que los compuestos pueden ser estabilizados o inestabilizados por el efecto de la deformación.

d) Limitación espacial del medio real

Otra limitación de los modelos teóricos, es que no consideran los efectos de borde en las estructuras, y suponen un medio semiinfinito en la aproximación de que el espesor de la capa es mucho menor que las dimensiones xy . Fitzgerald et al.¹⁰⁹ han demostrado que la densidad de dislocaciones en la interficie disminuye al reducirse la superficie de la capa. Este hecho tiene una especial

importancia a la hora de modelizar el comportamiento de las estructuras en dispositivos reales en los que se delimita la región de crecimiento.

e) Fenómenos de interdifusión

Recientemente, han aparecido nuevas teorías que proponen la interdifusión de elementos en las regiones de la interficie, como un mecanismo de relajación de las deformaciones, durante la propia epitaxia. El análisis detallado de las regiones interfaciales ha confirmado experimentalmente la existencia de estos fenómenos de interdifusión¹¹⁰. Dandrea et al.¹¹¹ han mostrado que las interfacies con interdifusión presentan un incremento de energía libre negativo frente a las interfacies perfectamente abruptas en composición, aunque sugieren que un cálculo detallado debería incluir los términos de energía referentes a la activación de la difusión. Utke et al.¹¹² han mostrado que la interdifusión en la interficie conduce a una distribución de valores de parámetro de malla y por lo tanto a un campo de esfuerzos cuya variación no es lineal respecto de la desadaptación f inicial. Este campo se extiende entre el sustrato y la capa penetrando más o menos en una u otra región en función de la relación de los coeficientes de difusión de los dos materiales. Aparecen unos planos denominados neutros, de esfuerzo nulo, que no necesariamente coinciden con la interficie original, y que implican un cambio de signo de la deformación a uno y otro lado. Estos autores sugieren que el concepto de espesor crítico debería referirse a estos planos neutros, en lugar de al plano de la interficie. En este sentido, es necesario comentar la posible difusión inducida por los tratamientos térmicos posteriores a la propia epitaxia, que se realizan durante la fabricación del dispositivo final. Se ha observado que en multicapas deformadas de Ge-Si, la difusión de los elementos en las interfacies, tras experiencias de recocido, puede llegar a ser dos órdenes de magnitud mayor que en estructuras relajadas¹¹³, debido a los efectos de la deformación,

f) Configuración geométrica de las heteroestructuras

Si en lugar de una única capa epitaxiada sobre un sustrato, se tiene una heteroestructura de materiales con diferentes composiciones químicas y espesores de capa, la distribución de esfuerzos es mucho más compleja¹¹⁴ y depende fuertemente del diseño geométrico de la heteroestructura, como recientemente ha determinado Nakajima en multicapas de GaAs/Si¹¹⁵ y InGaAs/InP¹¹⁶.

Para concluir con esta introducción, podemos señalar que existen evidencias experimentales que muestran la interrelación entre los fenómenos comentados. Como ejemplo, Brand et al.¹¹⁷ han puesto de manifiesto un modo de crecimiento Stransky-Krastanov para la estructura InAs/GaAs, seguido de un proceso de segregación en las interfacies favorecido por el esfuerzo. Resulta evidente que todos los factores que acabamos de exponer, complican enormemente la elaboración de un único modelo para la explicación del proceso de relajación de los esfuerzos.

1.3 DESARROLLO DE LA MEMORIA

Este primer capítulo, ha constituido una introducción general sobre las características principales derivadas de la estructura de los materiales III-V, abordando esencialmente dos importantes cuestiones asociadas al crecimiento pseudomórfico de heteroestructuras con distinto parámetro de malla: en primer lugar, la influencia del valor de desadaptación inicial sobre el modo de crecimiento del material y su calidad cristalina, así como en la configuración de la estructura de bandas de las heterouniones y por lo tanto en las principales propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores; en segundo lugar, los fenómenos termodinámicos que rigen la formación de las soluciones ternarias y cuaternarias, y cuyos modelos establecen la existencia de un gap de miscibilidad para ciertas composiciones en función de las condiciones de crecimiento. El segundo capítulo, dedicado a la preparación de muestras para su observación en TEM, contempla la problemática específica que presenta el InP y la optimización de los métodos convencionales de preparación en sección transversal y planar para este material en particular.

La exposición continuará entonces siguiendo el proceso lógico de obtención de un dispositivo. Así, el capítulo tercero se consagra al estudio del crecimiento de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, adaptado al InP, material que se utiliza normalmente como capa tampón crecida directamente sobre el sustrato. Incluye la optimización del método de limpieza del InP, previa a la epitaxia, y la influencia de la temperatura de crecimiento sobre la calidad cristalina del InAlAs. Antes de entrar en la configuración y caracterización de heteroestructuras desadaptadas, dedicaremos especial atención al crecimiento de monocapas de InGaAs, epitaxiadas también directamente sobre el InP, con el objeto de optimizar también sus condiciones de crecimiento y establecer los fenómenos de estabilización de este compuesto cuando se encuentra dentro del dominio de miscibilidad. Los resultados se presentan en el capítulo cuarto.

Los análisis de las capas deformadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ se desarrollan en el capítulo quinto, e incluyen el estudio sobre la influencia de la desadaptación inicial en el modo de crecimiento de las capas, y los distintos mecanismos de relajación de los esfuerzos que pueden tener lugar. El capítulo sexto contempla finalmente, las aplicaciones específicas a que nos ha conducido, la explotación de los resultados derivados de la investigación sobre monocapas: la obtención de pozos cuánticos aislados (SQW), múltiples (MQW), y dispositivos HEMT de una óptima calidad cristalina y buen comportamiento eléctrico. Las principales conclusiones se resumirán en el capítulo VII.

Este trabajo ha sido realizado empleando el equipamiento de los *Servicios Científico-Técnicos* de la Universidad de Barcelona. En particular, las observaciones se han llevado a cabo utilizando un microscopio Hitachi 800 NA, de 1.44 Å de resolución entre puntos y 2.7 Å entre líneas, a un voltaje de aceleración de electrones de 200 kV.

REFERENCIAS

- [1] M. Razeghi, J. Ramdani, H. Verrielle, D. Decoster, M. Constant y J. Vanbremeersch. "Planar monolithic integrated photoreceiver for 1.3-1.55 μ m wavelength applications using GaInAs-GaAs heteroepitaxies". *Appl. Phys. Lett.* **49**, 215 (1986).
- [2] L.F. Tiemeijer, P.J.A. Thijs, P.J. de Waard, J.J.M. Binsma y T.V. Dongen. "Dependence of polarization, gain, linewidth enhancement factor, and K factor on the sign of the strain of InGaAs/InP strained-layer multiquantum wells lasers". *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2738 (1991).
- [3] Y.H. Lo, R.J. Deri, J. Harbison, B.J. Skromme, M. Seto, D.M. Hwang y T.P. Lee. "GaAs-on-InP heteroepitaxial waveguides grown by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1242 (1988).
- [4] C.Y. Chen, S.N.G. Chu y A.Y. Cho. "GaAs/Ga_{0.47}In_{0.53}As lattice-mismatched Schottky barriers gates: Influence of misfit dislocations on reverse leakage currents". *Appl. Phys. Lett.* **46**, 1145 (1985).
- [5] C.W. Wang. "Strain-relaxed epitaxial layers for high-speed electronic devices". *Appl. Phys. Lett.* **59**, 573 (1991).
- [6] A.S. Brown, U.K. Mishra, J.A. Henige y M.J. Delaney. "The impact of epitaxial layer design and quality on GaInAs/AlInAs high electron-mobility transistor performance". *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 678 (1988).
- [7] "Proceedings of the 6th International Conference on Molecular Beam Epitaxy". *J. Cryst. Growth* Vol. **111**. Ed. C.W. Tu y J.S. Harris, North-Holland (1991).
- [8] "Proceedings of the 7th International Conference on Vapour Growth and Epitaxy". *J. Cryst. Growth* Vol. **115**. Ed. A. Sasaki, I. Akasaki y D.W. Shaw, North-Holland (1991).
- [9] "Proceedings of the 3rd International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques". *J. Cryst. Growth* Vol. **120**. Ed. G.J. Davies, J.S. Foord y W.T. Tsang, North-Holland (1992).
- [10] "Proceedings of the 8th Conference on Metalorganic Molecular Beam Epitaxy". *J. Cryst. Growth* Vol. **124**. Ed. G.B. Stringfellow y D. Coleman, North-Holland (1992).
- [11] Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. **240**. "Advanced III-V Compound Semiconductor Growth, Processing and Devices". Ed. S.J. Pearton, D.K. Sadana y J.M. Zavada (1992).
- [12] M. Tacano, Y. Sugiyama, Y. Takeuchi y Y. Ueno. "Very high electron mobility In_{0.8}Ga_{0.2}As heterostructure grown by molecular beam epitaxy". *J. Electron. Mat.* **20**, 1081 (1991).
- [13] E. Tournié, L. Tapfer, T. Bever y K. Ploog. "Estructural properties and transport characteristics of pseudomorphic In_xGa_{1-x}As/In_yAl_{1-y}As modulation-doped heterostructures grown by molecular beam epitaxy". *J. Appl. Phys.* **71**, 1790 (1992).
- [14] M.S. Skolnick, L.L. Taylor, S.J. Bass, A.D. Pitt, D.J. Mowbray, A.G. Cullis y N.G. Chew. "InGaAs-InP multiple quantum wells grown by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition". *Appl. Phys. Lett.* **51**, 24 (1987).
- [15] E. Menu, P. Gentric, D. Moroni, J.N. Patillon y J.P. André. "Assessment of some crystallographic, electrical and optical properties of MOVPE-grown GaInAs(P)/InP heterostructures". *Semicond. Sci. Technol.* **3**, 546 (1988).
- [16] P. Franzosi. "Investigation of crystal defects in III-V heterostructures by X-Ray topography and electron microscopy". *J. Cryst. Growth* **126**, 109 (1993).
- [17] E.S. Koteles. "A purely spectroscopic technique for determining energy band offsets in quantum wells". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **240**, 99 (1992).
- [18] L.D. Landau. "*Theory of Elasticity*", Course of Theroretical Physics, Vol. **7**, Pergamon Press (Oxford, 1986).

- [19] S.N.G. Chu, A.T. Macrander, K.E. Strege y W.D. Johnston, Jr. "Misfit stress in InGaAs/InP heteroepitaxial structures grown by vapor-phase epitaxy". *J. Appl. Phys.* **57**, 249 (1985).
- [20] G.E. Pikus y G.L. Bir. *Soviet Phys. Solid State* **1**, 1502 (1960).
- [21] C.P. Kuo, S.K. Vong, R. M. Cohen y G. B. Stringfellow. "Effect of mismatch strain on band gap in III-V semiconductors". *J. Appl. Phys.* **57**, 5428 (1985).
- [22] R. People. "Effects of coherency strain on the band gap of pseudomorphic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on (001) InP". *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1604 (1987).
- [23] D.K. Gaskill, N. Bottka, L. Aina y M. Mattingly. "Band-gap determination by photoreflectance of InGaAs and InAlAs lattice matched to InP". *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1269 (1990).
- [24] I.C. Bassinaga, C.J. Miner y N. Puetz. "Photoluminescence and double-crystal x-ray study of InGaAs/InP: effect of mismatch strain on band gap". *J. Appl. Phys.* **65**, 4299 (1989).
- [25] T.Y. Wang y G.B. Stringfellow. "Strain effects on $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ /InP single quantum wells grown by organometallic vapor-phase epitaxy with $0 < x < 1$ ". *J. Appl. Phys.* **67**, 344 (1990).
- [26] E.H. Reihlen, D. Birkedal, T.Y. Wang y G.B. Stringfellow. "Measurement of the fundamental band gaps of a strained GaInAs layer". *J. Appl. Phys.* **68**, 1750 (1990).
- [27] J.H. Van der Merwe. "Crystal Interfaces. Part I. Semiinfinite crystals". *J. Appl. Phys.* **34**, 117 (1962).
- [28] J.H. Van der Merwe. "Crystal Interfaces. Part II. Finite overgrowths". *J. Appl. Phys.* **34**, 123 (1962).
- [29] J.W. Matthews y A.E. Blakeslee. "Defects in epitaxial multilayers". *J. Cryst. Growth* **27**, 118 (1974).
- [30] H. Strunk, W. Hagen y E. Bauser. "Low density dislocation arrays at heteroepitaxial Ge/GaAs-interfaces investigated by High Voltage Electron Microscopy". *Appl. Phys.* **18**, 67 (1979).
- [31] R. People y J.C. Bean. "Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Si strained-layer heterostructures". *Appl. Phys. Lett.* **47**, 322 (1985).
- [32] P.M.J. Marée, J.C. Barbour, J.F. Van der Veen, K.L. Kavanagh, C.W.T. Bulle-Lieuwma y M.P.A. Vieggers. "Generation of misfit dislocations in semiconductors". *J. Appl. Phys.* **62**, 4413 (1987).
- [33] B. Elman, E. Koteles, P. Melman, K. Ostreicher y C. Sung. "Low substrate temperature molecular beam epitaxial growth and the critical layer thickness of InGaAs grown on GaAs". *J. Appl. Phys.* **70**, 2634 (1991).
- [34] L.B. Freund. "A criterion for arrest of a threading dislocation in a strained epitaxial layer due to an interface misfit dislocation in its path". *J. Appl. Phys.* **68**, 2073 (1990).
- [35] V. Vdovin, L. Matveeva, G.N. Semenova, M.Y. Skorohod, Y. A. Tkhorik y L.S. Khazan. "Mechanism of misfit dislocation network formation in the heteroepitaxial system Ge-GaAs (001)". *Phys. Stat. Sol.* **92**, 379 (1985).
- [36] B.W. Dodson. "Work hardening and strain relaxation in strained-layer buffers". *Appl. Phys. Lett.* **53**, 37 (1988).
- [37] B.W. Dodson. "Nature of misfit dislocation sources in strained-layer semiconductor structures". *Appl. Phys. Lett.* **53**, 394 (1988).
- [38] B. W. Dodson y J.Y. Tsao. "Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow". *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1325 (1987).
- [39] R. Hull, J.C. Bean, D.J. Werder y R.E. Leibenguth. "Activation barriers to strain relaxation in lattice mismatched epitaxy". *Phys. Rev.* **B40**, 1681 (1989).
- [40] J.R. Willis, S.C. Jain y R. Bullough. "Work hardening and strain relaxation in strained-layer buffers". *Appl. Phys. Lett.* **59**, 920 (1991).
- [41] B.A. Fox y W.A. Jesser. "The effect of frictional stress on the calculation of critical thickness in epitaxy". *J. Appl. Phys.* **68**, 2801 (1990).

- [42] H. Temkin. "Critical layer thickness in strained $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ quantum wells". *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1668 (1989).
- [43] T.G. Andersson, Z.G. Chen, V.D. Kulakovskii, A. Uddin y J.T. Vallin. "Variation of the critical thickness with In content in strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$ quantum wells grown by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **51**, 752 (1987).
- [44] B. Elman, E.S. Koteles, P. Melman, C. Jagannath, J. Lee y D. Dugger. "In situ measurements of critical layer thickness and optical studies of InGaAs quantum wells grown on GaAs substrates". *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1659 (1989).
- [45] C.R. Wie. "Relaxation and rocking-curve broadening of strained $(\text{Ga},\text{In})\text{As}$ single layers on $(001)\text{GaAs}$ ". *J. Appl. Phys.* **65**, 2267 (1989).
- [46] P. Franzosi, G. Salviati, F. Genova, A. Satano y F. Taiariol. "Misfit dislocations in InGaAs/InP MBE single heterostructures". *J. Cryst. Growth* **75**, 521 (1986).
- [47] B.R. Bennet y J.A. del Alamo. "High quality InGaAs/InP and InAlAs/InP heterostructures beyond the Matthews-Blakeslee critical layer thickness". *Proc. 4th Int. Conf. on InP*, 650 (1992).
- [48] M. Tacano, Y. Sugiyama y Y. Takeuchi. "Critical layer thickness of a pseudomorphic $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ heterostructure grown on InP ". *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2420 (1991).
- [49] I.J. Fritz, P.L. Gourley y L.R. Dawson. "Role of experimental resolution in measurements of critical layer thickness for strained-layer epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1080 (1987).
- [50] I.J. Fritz. "Critical layer thickness in $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ single strained quantum well structures". *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1004 (1987).
- [51] P.L. Gourley, I.J. Fritz y L.R. Dawson. "Controversy of critical layer thickness for $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ strained-layer epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **52**, 377 (1988).
- [52] C. Bocchi, B. Bollani, P. Franzosi, L. Lazzarini, D. Passoni y G. Timò. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **117**, 657 (1991).
- [53] A.V. Drigo, A. Aydinli, A. Carnera, F. Genova, C. Rigo, C. Ferrari, P. Franzosi y G. Salviati. "On the mechanisms of strain release in molecular-beam-epitaxy-grown $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ single heterostructures". *J. Appl. Phys.* **66**, 1975 (1989).
- [54] G.J. Whaley y P.I. Cohen. "Relaxation of strained InGaAs during molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **57**, 144 (1990).
- [55] R. Hull y J.C. Bean. "Misfit dislocations in lattice-mismatched epitaxial films". *Crit. Rev. in Sol. State and Mat. Sci.* **17**, 507 (1992).
- [56] M. Tabuchi, S. Noda y A. Sasaki. "Strain energy and critical thickness of heteroepitaxial InGaAs layers on GaAs substrate". *J. Cryst. Growth* **115**, 169 (1991).
- [57] S. Mahajan y M.A. Shahid. "Phase separation and atomic ordering in epitaxial layers of III-V compound semiconductors". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **144**, 169 (1989).
- [58] D. J. Srolovitz. "On the stability of surfaces of stressed solids". *Acta Metall.* **37**, 621 (1989).
- [59] B.R. Bennet. Tesis Doctoral. "Molecular Beam Epitaxy Growth and Characterization of Mismatched InGaAs and InAlAs layers on InP ". Massachusetts Institute of Technology (1993).
- [60] M.M. Al-Jassim, J.M. Olson, K.M. Jones y A. Kibbler. "The heteronucleation and growth morphology of GaInP and GaInAs thin layers and strained layer superlattices". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 317 (1989).
- [61] J.Y. Yao, T.G. Andersson y G.L. Dunlop. "The interfacial morphology of strained epitaxial $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ". *J. Appl. Phys.* **69**, 2224 (1991).
- [62] A.M. Ceschin y J. Massies. "Strain induced 2D-3D growth mode transition in molecular beam epitaxy of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaAs (001) ". *J. Cryst. Growth* **114**, 693 (1991).

- [63] L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, M.N. Charasse y G. Le Roux. "Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices". *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985).
- [64] F. Glas, C. Guille, P. Henoc y F. Houzay. "TEM study of the molecular beam epitaxy island growth of InAs on GaAs". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **87**, 71 (1987).
- [65] I. Tanaka, S. Ohkouchi. "GaAs heteroepitaxial growth on an InP (001) substrate". *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, L 1662 (1991).
- [66] P.R. Berger, K. Chang, P. Bhattacharya, J. Singh y K.K. Bajaj. "Role of strain and growth conditions on the growth front profile of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaAs during pseudomorphic growth regime". *Appl. Phys. Lett.* **53**, 684 (1988).
- [67] M.H. Grabow y G.H. Gilmer. "Thin film growth modes, wetting and cluster nucleation". *Surf. Sci.* **194**, 333 (1988).
- [68] G.L. Price. "Critical thickness and growth mode transitions in highly strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ films". *Phys. Rev. Lett.* **66**, 469 (1991).
- [69] D.J. Eaglesham y M. Cerullo. "Dislocation free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si (100)". *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [70] M. Albrecht, H.P. Strunk, P.O. Hansson y E. Bauser. "Evaluation of the interface structure during Stranski-Krastanow growth of Ge(Si) on Si (001)". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **238**, 79 (1992).
- [71] A. Vilà, A. Cornet, J.R. Morante y P. Ruterana. "TEM analysis of the initial stage of GaAs ALMBE layers on Si". *Proc. of VIIIth Int. Conf. on Microsc. Sem. Mat.* Paper P1-26, Oxford (1993), to be published in *Inst. Phys. Conf. Ser.* (1993).
- [72] S.M. Wang, T.G. Andersson y M.J. Ekenstedt. "Interface morphology in molecular beam epitaxy grown $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ /GaAs strained heterostructures". *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2157 (1991).
- [73] M. Lentzen, D. Gerthsen, A. Förster y K. Urban. "Growth mode and strain relaxation during the initial stage of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ growth on GaAs(001)". *Appl. Phys. Lett.* **60**, 74 (1992).
- [74] S. Guha, A. Madhukar y K.C. Rajkumar. "Onset of incoherency and defect introduction in the initial stages of molecular beam epitaxial growth of highly strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaAs (100). *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2110 (1990).
- [75] M. Gendry, V. Drouot, C. Santinelly y G. Hollinger. "Critical thickness of highly strained InGaAs layers grown on InP by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2249 (1992).
- [76] J.L. Lievin y C.G. Fonstad. "Reflection high-energy electron diffraction intensity oscillation study of InGaAs and InAlAs on InP: Application to pseudomorphic heterostructures". *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1173 (1987).
- [77] C.W. Snyder, B.G. Orr, D. Kessler y L.M. Sander. "Effect of strain on surface morphology in highly strained InGaAs films". *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3032 (1991).
- [78] J.Y. Yao, T.G. Andersson y G.L. Dunlop. "Structure of lattice-strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs layers studied by transmission electron microscopy". *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1420 (1988).
- [79] J.W. Cahn. "Phase separation by spinodal decomposition on isotropic systems". *J. Chem. Phys.* **42**, 93 (1965).
- [80] G.B. Stringfellow. "Calculation of ternary and quaternary III-V phase diagrams". *J. Cryst. Growth* **27**, 21 (1974).
- [81] G.B. Stringfellow. "Immiscibility and spinodal decomposition in III-V alloys". *J. Cryst. Growth* **65**, 454 (1983).
- [82] B. De Crémoux. "Instability criteria in ternary and quaternary III-V epitaxial solid solutions". *J. Phys.* **43**, C5-19 (1982).

- [83] M. Quillec, C. Daguet, J. L. Benchimol y H. Launois. "In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y} alloy stabilization by the InP substrate inside an unstable region in liquid phase epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **40**, 325 (1982).
- [84] S.N.G. Chu, S. Nakahara, K.E. Strege y W.D. Johnston, Jr. "Surface layer spinodal decomposition in In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y} and In_{1-x}Ga_xAs grown by hydride transport vapor-phase epitaxy". *J. Appl. Phys.* **57**, 4610 (1985).
- [85] T.H. Chiu, W.T. Tsang, S.N.G. Chu, J. Shah y J.A. Ditzenberger. "Molecular beam epitaxy of GaSb_{0.5}As_{0.5} and Al_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y} lattice matched to InP". *Appl. Phys. Lett.* **46**, 409 (1985).
- [86] A.G. Norman y G.R. Booker. "Transmission electron microscope and transmission electron diffraction observations of alloy clustering in liquid-phase epitaxial (001) GaInAsP layers". *J. Appl. Phys.* **57**, 4715 (1985).
- [87] S. Mahajan, M. A. Sahid y D.E. Laughlin. "Current status of atomic ordering and phase separation in ternary and quaternary III-V compound semiconductors". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 143 (1989).
- [88] T.L. McDevitt, F.S. Turco, M.C. Tamargo, S. Mahajan, D.E. Laughlin, V.G. Keramidas y W.A. Bonner. "Effects of substrate orientation on phase separation in InGaAs and InGaAsP epitaxial layers". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 173 (1989).
- [89] J.C. Mikkelsen Jr. y J.B. Boyce. "Atomic-scale structure of random solid solutions: Extended X-Ray absorption fine-structure study of In_xGa_{1-x}As". *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1412 (1982).
- [90] J.C. Mikkelsen Jr. y J.B. Boyce. "Extended X-Ray absorption fine-structure study of In_xGa_{1-x}As random solid solutions". *Phys. Rev.* **B28**, 7130 (1983).
- [91] A.G. Norman. "Transmission electron microscopy and transmission electron diffraction studies of atomic ordering in group III-V compound semiconductors alloys". *NATO ASI Series Vol. B* **203**, 233 (1989).
- [92] M. A. Shahid, S. Mahajan, y D. E. Laughlin. "Atomic ordering in Ga_{0.47}In_{0.53}As y Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} alloy semiconductors". *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2567 (1987).
- [93] A.G. Norman, R.E. Mallard, I.J. Murgatroyd, G.R. Booker, A.H. Moore y M.D. Scott. "TED, TEM and HREM studies of atomic ordering in Al_xIn_{1-x}As (x ≈ 0.5) epitaxial layers grown by organometallic vapour phase epitaxy". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **87**, 77 (1987).
- [94] P. Bellon, J.P. Chevalier, G.P. Martin, E. Dupont-Nivet, C. Thiebaut y J.P. André. "Chemical ordering in Ga_xIn_{1-x}P semiconductor alloy by metalorganic vapor phase epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **52**, 567 (1988).
- [95] P. Bellon, J.P. Chevalier, E. Augarde, J.P. André y G.P. Martin. "Substrate-driven ordering microstructure in Ga_xIn_{1-x}P alloys". *J. Appl. Phys.* **66**, 2388 (1989).
- [96] A. Gomyo, T. Suzuki y S. Iijima. "Observation of strong ordering in Ga_xIn_{1-x}P alloy semiconductors". *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2645 (1988).
- [97] Y. Nakata, O. Ueda y T. Fujii. "Two-dimensional electron gas mobility in InGaAs/N-InAlAs heterostructures with ordered InGaAs grown on (110)-oriented InP substrates by molecular beam epitaxy". *J. Cryst. Growth* **115**, 504 (1991).
- [98] A. Salokatve y M. Hovinen. "The effects of strain on morphology and structural properties of InGaAs/InP(001) grown by molecular beam epitaxy". *J. Appl. Phys.* **67**, 3378 (1990).
- [99] B.R. Bennet y J.A. del Alamo. "Relaxation of mismatched In_xAl_{1-x}As/InP heterostructures". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **240**, 153 (1992).
- [100] B.R. Bennet y J.A. del Alamo. "Optical anisotropy in mismatched InGaAs/InP heterostructures". *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2978 (1991).
- [101] S.V. Ghaisas y A. Madhukar. "Kinetic aspects of growth front surface morphology and defect formation during molecular-beam epitaxy growth of strained thin films". *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 264 (1989).

- [102] M. Mazzer, A. Carnera, A.V. Drigo y C. Ferrari. "Elastic distortion field in single layer heterostructures in the presence of misfit dislocations". *J. Appl. Phys.* **68**, 531 (1990).
- [103] B.R. Bennet y J.A. del Alamo. "Orthorhombic distortion of mismatched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ heterostructures". *J. Electron. Mat.* **20**, 1075 (1991).
- [104] M. Grundmann, U. Lienert, D. Bimberg, A. Fisher-Colbrie y J.N. Miller. "Anisotropic and inhomogeneous strain relaxation in pseudomorphic $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1765 (1989).
- [105] M. Mazzer, F. Romanato, A.V. Drigo y A. Carnera. "Mechanisms of strain relaxation in III-V semiconductor heterostructures". *J. Cryst. Growth* **126**, 125 (1993).
- [106] J.L. Martins y A. Zunger. "Bond lengths around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions". *Phys. Rev.* **B30**, 6217 (1984).
- [107] A.A. Mbaye, D. M. Wood y A. Zunger. "Stability of bulk and pseudomorphic epitaxial semiconductors and their alloys". *Phys. Rev.* **B37**, 3008 (1988).
- [108] A.I. Kazakov y I.N. Kishmar. "Stability analysis of quaternary alloys including the lattice mismatch strain energy". *J. Cryst. Growth* **125**, 509 (1992).
- [109] E.A. Fitzgerald, G.P. Watson, R.E. Proano, D.G. Ast, P.D. Kirchner, D.G. Pettit y J.M. Woodall. "Nucleation mechanism and the elimination of misfit dislocations at mismatched interfaces by reduction in growth area". *J. Appl. Phys.* **65**, 2220 (1990).
- [110] R.E. Mallard, N. J. Long, G.R. Booker, E. G. Scott, M. Hockly y M. Taylor. "Electron microscope studies of interdiffusion in molecular beam epitaxy grown on $\text{GaInAs}/\text{AlInAs}$ multilayers". *J. Appl. Phys.* **70**, 182 (1991).
- [111] R.G. Dandrea y C.B. Duke. "Strain induced interdiffusion at semiconductor interfaces". *Phys. Rev.* **B 45**, 14065 (1992).
- [112] I. Utke, L. Parthier y M. Schenk. "The influence of interdiffusion on the lattice misfit of epitaxial structures". *J. Cryst. Growth* **123**, 269 (1992).
- [113] S.S. Iyer y F.K. Le Goues. "Thermal relaxation of pseudomorphic Si-Ge superlattices by enhanced diffusion and dislocation multiplication". *J. Appl. Phys.* **65**, 4693 (1989).
- [114] J.Y. Tsao y B.W. Dodson. "Excess stress and stability of strained heterostructures". *Appl. Phys. Lett.* **53**, 848 (1988).
- [115] K. Nakajima. "Calculations of stresses in GaAs/Si strained heterostructures". *J. Cryst. Growth* **121**, 278 (1992).
- [116] K. Nakajima. "Calculation of stresses in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ strained multilayer heterostructures". *J. Appl. Phys.* **72**, 5213 (1992).
- [117] O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, M. Hohenstein y F. Phillipp. "Growth processes and relaxation mechanisms in the molecular beam epitaxy of InAs/GaAs heterostructures". *J. Cryst. Growth* **111**, 383 (1991).

CAPÍTULO II

PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA OBSERVACIÓN EN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

2.1 INTRODUCCIÓN

La metodología de preparación de muestras de materiales para la observación en TEM es amplia y a menudo específica para cada tipo de material¹. La edición "Procedures in Electron Microscopy" de Robards et al.² presenta un resumen sistemático y actualizado de las principales técnicas utilizadas, ya sea de modo rutinario, como preparación de láminas delgadas, trituración y suspensión en rejilla³, como de forma menos convencional, como la ultramicrotomía aplicada a materiales^{3,4,5}, electroerosión^{6,7,8}, litografías⁹ y extracción de réplicas³ entre otras.

Particularizando para el caso de los materiales semiconductores, inicialmente se requiere un proceso mecánico para adaptar el espécimen a las dimensiones del portamuestras del microscopio, seguido de un pulido mecánico o químico para rebajar de forma grosera el espesor de la muestra. Por último, se lleva a cabo el adelgazamiento final hasta obtener regiones suficientemente delgadas para ser transparentes a los electrones.

La optimización de este proceso de adelgazamiento último¹² es un requisito indispensable, dado que una preparación defectuosa puede inducir la aparición de defectos en el material o modificar incluso su estructura cristalina^{10,11}. Los ataques químicos y electroquímicos¹² son eficaces y proporcionan suficiente repetitividad en probetas metalográficas y materiales homogéneos en general. La velocidad de ataque de cada electrolito o agente químico (generalmente expresada en $\mu\text{m/h}$), depende fuertemente de la composición del material a adelgazar por lo que la eficacia de estos métodos rápidos se ve enormemente reducida en el caso de heteroestructuras de materiales semiconductores, especialmente en sección transversal^{13,14}. La desigual velocidad de ataque de las fases constituyentes se traduce en diferencias de espesor¹⁵ que dificultan la observación de las interfaces. Para el caso particular de compuestos $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ sobre InP se han obtenido buenos resultados utilizando una solución de Br en CH_3OH ¹⁶, de concentración entre 0.5 y 1.5%. Sin embargo, la dificultad de controlar la cantidad de material eliminado disminuye la repetitividad de obtención de muestras observables. Las técnicas de ultramicrotomía son aplicables sólo a materiales dúctiles y a menudo introducen defectos en la estructura como dislocaciones, fracturas o curvatura de las muestras. Finalmente, las técnicas litográficas suponen un largo y especializado proceso de preparación en laboratorios muy equipados.

Romano et al.¹⁷ han descrito detalladamente un proceso rápido para la preparación de semiconductores para su observación en TEM, tanto en sección transversal como en sección planar, basado en un pulido mecánico plano-cóncavo, seguido de un bombardeo iónico hasta la perforación de la muestra en la región central, siguiendo el protocolo inicialmente propuesto por Abrahams et al.¹⁸. De hecho, el ataque iónico es la técnica de adelgazamiento final que se está imponiendo también para la mayoría de materiales policristalinos, metálicos y cerámicos².

Sin embargo, la aplicación de esta metodología a estructuras crecidas sobre sustratos de InP no proporcionó los resultados esperados. Adelgazamiento desigual entre capas epitaxiadas y sustrato¹⁹, aparición de artefactos de preparación durante el ataque iónico²⁰ y enorme fragilidad de las preparaciones, son algunas de las dificultades que plantea el InP para su observación en TEM. Así, lo que en principio debía ser un protocolo rutinario de trabajo, se ha convertido de hecho, en una parte esencial de nuestra investigación y por eso hemos considerado conveniente explicar con cierto detalle la problemática de la preparación de muestras con InP como material sustrato y las modificaciones que hemos ido introduciendo en el proceso convencional. La optimización de todos los parámetros, nos ha permitido obtener de una forma repetitiva, muestras de buena calidad, en las que se visualizan claramente las heteroestructuras epitaxiadas y cuyas interfaces son perfectamente aptas para la formación de imágenes de alta resolución.

2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS EN SECCIÓN TRANSVERSAL

La observación de las estructuras en sección transversal (XTEM) permite el estudio de la abrupticidad y rugosidad de las interfaces y la determinación precisa de los espesores de las capas epitaxiadas. La posibilidad de realizar un corte de la muestra en cualquier orientación, permite además el análisis de las interfaces en cualquier dirección perpendicular a la de crecimiento. La principal desventaja es la escasa zona observable (comparativamente a las visiones en sección planar), problema que se acentúa en las imágenes de alta resolución, con lo que se puede llegar a plantear si la zona estudiada es representativa o no del total de la muestra. Además, la interpretación de los resultados de XTEM, depende fuertemente del espesor de la región examinada tras la preparación de la lámina delgada para TEM, razón por la cual, la observación en sección transversal no es muy apropiada para la medición de densidades de defectos en el material.

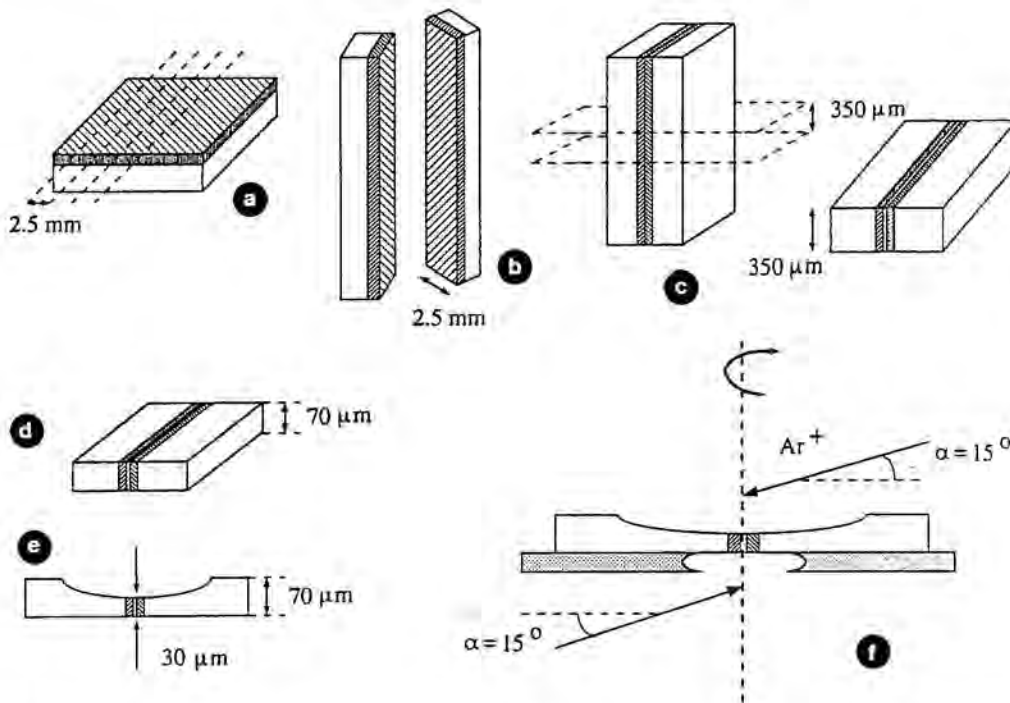


FIG. 2.1. Método de preparación de muestras por sección transversal: a) corte, b) unión por la cara activa, c) corte transversal, d) pulido plano, e) pulido cóncavo y f) bombardeo iónico.

2.2.1 PULIDO MECÁNICO

El esquema de la figura 2.1 resume el proceso mecánico de preparación para observación en sección transversal, de una muestra cualquiera, consistente en una estructura (cara activa) crecida sobre un substrato. Las variaciones posibles sobre este método son tantas como autores ya que,

normalmente, cada usuario desarrolla sus trucos y diseña sus propios utensilios para facilitar la tarea de preparación²¹. A continuación describiremos brevemente el método propuesto por Romano et al.¹⁷.

i) Partiendo de la oblea, se cortan dos láminas, de 2.5 mm de anchura, por 8mm de largo aproximadamente (Fig. 2.1a). Estas láminas se pegan por la cara activa y se dejan secar hasta la consolidación de la cola (Fig. 2.1b). Con una sierra de disco diamantado, lubricada con aceite, se realizan cortes transversales obteniendo muestras de 350 μm de espesor, de 2.5 mm de largo y de anchura igual al doble del espesor de la oblea (Fig. 2.1c). Si ésta es muy delgada, conviene utilizar cuatro láminas para dar más consistencia a la muestra. Una alternativa sería cortar directamente a partir de la oblea inicial, pequeñas tiras de 2.5 mm de largo por 500 μm de ancho y pegarlas por la cara activa. Así, se aprovecha mucho mejor el material y se obtienen especímenes de forma directa sin necesidad de segundos cortes. El principal inconveniente es la extraordinaria fragilidad del InP, que dificulta el manejo de porciones tan menudas.

ii) La muestra es sometida a un pulido plano por ambas caras, rebajando el grosor de 5 en 5 μm , sobre papel abrasivo de carburo de silicio de tamaño de grano de 40, 15 y 5 μm sucesivamente, lubricado con agua, hasta dejar un espesor de 70 μm (Fig. 2.1d).

iii) Se finaliza con un pulido cóncavo sobre una cara para obtener una región central de 30 μm (Fig. 2.1e). Este pulido se realiza con pasta de diamante de tamaño de grano entre 1 μm y 0.25 μm , acabando con un pulido fino, con alúmina de grano 0.05 μm . Por último, se monta la muestra sobre una anilla de cobre utilizando laca de plata o pegamento, y se somete a bombardeo iónico (Fig. 2.1f).

2.2.2 ADELGAZAMIENTO IÓNICO

Esencialmente, consiste en bombardear las dos caras de la muestra con haces de iones, frecuentemente Ar^+ ^{1,2}. Nosotros hemos utilizado el equipo Duo Mill 600DIF de GATAN. Las variables que intervienen en el proceso son la intensidad del haz iónico (I), el voltaje de aceleración (V) y el ángulo (α) de incidencia de los haces sobre el espécimen. Este último parámetro juega un papel muy importante en la velocidad de ataque de los materiales^{14,15,22}. Para la mayoría de materiales semiconductores, las condiciones óptimas suelen ser valores próximos a $I=0.6\text{ mA}$, $V=5-6\text{ kV}$ y $\alpha=15^\circ$.

La muestra mantiene un movimiento rotatorio durante el ataque, el cual se interrumpe de forma automática cuando la luz proveniente de una fuente láser situada en la parte superior, atraviesa la muestra e incide sobre una fotorresistencia colocada debajo del soporte²³. Cuando la diferencia de potencial inducida en la resistencia alcanza un valor de 200 mV, se desconecta la fuente de alimentación de alto voltaje y se interrumpen el flujo de gas y los relojes de control. La sensibilidad de la fotorresistencia a la luz puede ser ajustada para detectar la perforación en función del tamaño deseado. Muchos materiales se convierten en semitransparentes a espesores muy pequeños (Si, GaAs, InAlAs), con lo cual la lectura de voltaje puede alcanzar los 200 mV antes de formarse un agujero, incluso trabajando con la mínima sensibilidad. El uso de cristales coloreados como filtros, permite el control automático incluso en estos casos especiales.

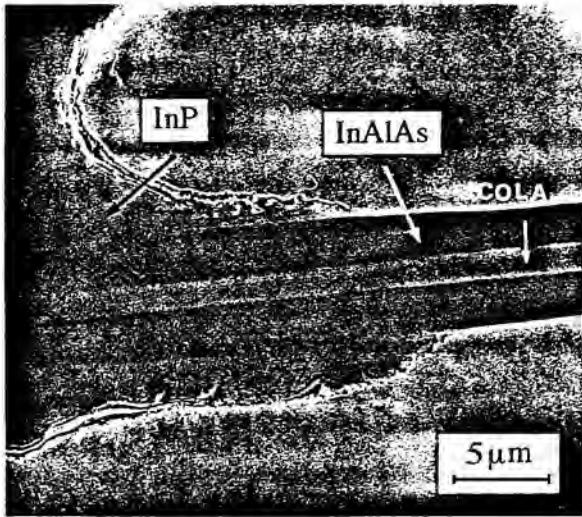


FIG. 2.2. El ataque iónico con Ar^+ , a $I=0.6$ mA, $V=5$ kV y $\alpha=15^\circ$ produce un adelgazamiento desigual entre capa y sustrato.

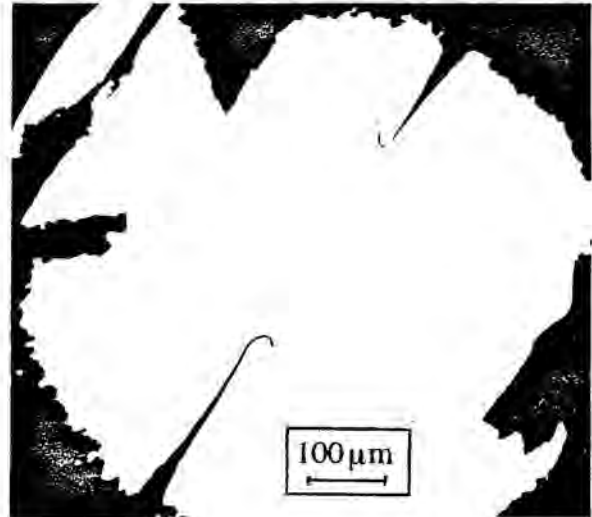


FIG. 2.3. Imagen en modo de baja magnificación. El sustrato se ataca de forma preferencial mientras que permanece un puente demasiado grueso formado por la cola y las capas epitaxiadas, que se deforma en espiral durante la observación.

La duración del ataque iónico hasta la perforación depende obviamente del grosor inicial de la muestra y de los valores seleccionados para las variables. En general, las muestras resultan de mejor calidad para la observación cuanto menores han sido los tiempos de ataque (unas pocas horas). Esto se consigue apurando el pulido mecánico hasta espesores de 30 μ m o menos, y no extremando las condiciones (es decir, empleando valores altos de voltaje e intensidad), dado que un bombardeo muy intenso introduce artefactos de preparación^{24,25,26} como son la amorfización de las superficies libres y la interdifusión²⁷ de los materiales que constituyen las estructuras, cuyos efectos en las imágenes de microscopía electrónica pueden inducir a interpretaciones erróneas²⁸.

2.2.3 PROBLEMÁTICA ESPECÍFICA DE LAS ESTRUCTURAS CRECIDAS SOBRE SUBSTRATOS DE InP

Las muestras de InP que fueron preparadas según el proceso mecánico de pulido plano-cóncavo comentado anteriormente, y con valores $I=0.6$ mA, $V=5-6$ kV y $\alpha=15^\circ$, para el ataque iónico, presentaban el aspecto mostrado en la figura 2.2: un hilo central de cola con la capa aún demasiado gruesa para la observación, y un sustrato de InP atacado mucho más rápidamente. Continuando el ataque iónico hasta la fragmentación de este puente, se conseguía adelgazar algo más la estructura y visualizar los diferentes materiales que formaban la capa. Sin embargo la muestra resultaba enormemente frágil y, frecuentemente, se curvaba en espiral bajo el haz electrónico (Fig. 2.3) imposibilitando cualquier observación. Por otro lado, el ataque iónico provocaba la nucleación de islas de In en el sustrato²⁰ (Fig. 2.4) y aglomeraciones de las mismas preferentemente en la región de la interficie, por evaporación del P. Las experiencias iniciales de la investigación, han ido pues encaminadas a superar estos dos problemas principales: formación de islas de In y adelgazamiento desigual.

a) Formación de islas de In

a.1. Refrigeración por Nitrógeno líquido: la primera causa de segregación de In en el sustrato es el calentamiento progresivo de la muestra durante el ataque iónico²⁹, que favorece la volatilización del fósforo. Para evitarlo, utilizamos un equipo de bombardeo, dotado de soportes especiales, buenos conductores térmicos, para mantener el espécimen refrigerado con nitrógeno líquido. Así, aunque el ataque sobre el fósforo continúa siendo más efectivo que sobre el In, la baja temperatura disminuye la movilidad del In sobrante dificultando la difusión y por consiguiente impidiendo la nucleación de islas.

La calidad del sustrato mejoró sensiblemente, aunque no se evitó la aparición de las islas de In de forma completa ni repetitiva, si se mantenía el ataque a $V=5$ kV y $I=0.5$ mA. Cullis et al.²⁰ habían mostrado ya la eficiencia de un buen sistema de refrigeración para el adelgazamiento de InP y otros compuestos III-V y II-IV, incluso a voltajes relativamente elevados (6 kV) pero con intensidades muy bajas. Sus experiencias sobre láminas en visión planar muestran mejoras mucho más evidentes que las obtenidas en nuestro propio caso, esencialmente por dos motivos: el primero, la utilización de una intensidad muy baja, tan sólo 20 μ A, valor que no podemos usar en nuestro equipo sin perder la estabilidad del haz de iones; en segundo lugar, el tiempo de ataque es menor para una muestra en visión planar que el requerido para el adelgazamiento de una sección transversal.

a.2. Bombardeo con I^+ : Recientemente²⁰, el uso de otros elementos como I_2^{30} , O_2^{31} , N_2^{22} , y Xe^{+32} , en lugar del tradicional Ar^+ , o combinaciones de estas especies está proporcionando resultados muy satisfactorios, evitando la aparición de artefactos de preparación y disminuyendo la región de amorización por bombardeo, debido a la menor capacidad de penetración de estos iones más pesados. Además, la utilización de especies químicamente activas, da lugar a la formación de una capa amorfa (nitruros, óxidos,...), de menor velocidad de ataque, favoreciendo la homogeneización

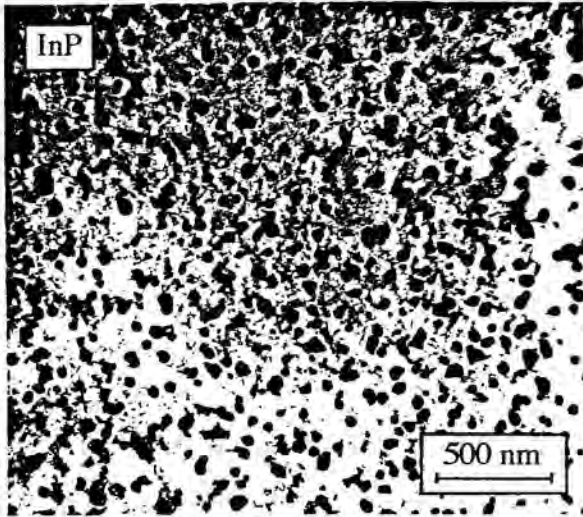


FIG. 2.4. Nucleación de islas de In en el sustrato de InP por volatilización del fósforo durante el ataque iónico con Ar^+ a temperatura ambiente.

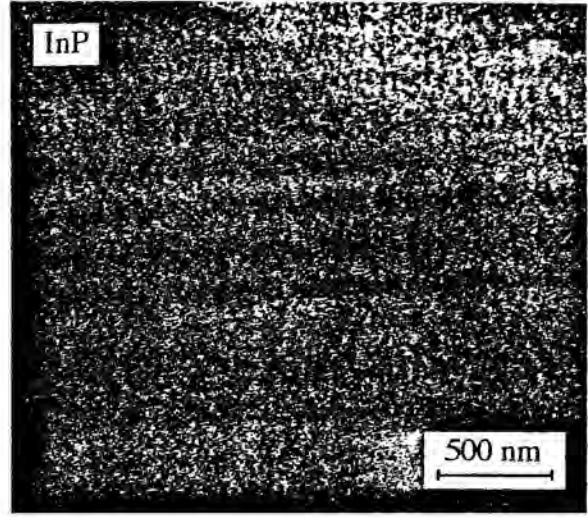


FIG. 2.5. Sustrato de InP atacado con Ar^+ a 3 kV y 0.4 mA de intensidad total, con refrigeración por nitrógeno líquido. No se observan artefactos de preparación.

del bombardeo. En particular, el I^+ está especialmente indicado para evitar la formación de islas en los compuestos de InP. Una atmósfera rica en yodo, combina con el In sobrante tras la volatilización del P formando yoduros, también volátiles, que eliminan el exceso de In de la superficie atacada²⁹. Hemos ensayado también esta especie en nuestras muestras en sección transversal, encontrando las siguientes dificultades:

- * En nuestro equipo, el gas I se obtiene por sublimación directa de cristales de yodo sólido²³. El proceso de sublimación depende de la superficie libre de los cristales y ésta a su vez de las condiciones ambientales de humedad y temperatura. Si no se trabaja en un ambiente seco ni se dispone de un polvo de yodo extremadamente fino, lo cual supone una preparación previa en mortero, resulta muy difícil regular y mantener con precisión la intensidad de los haces que bombardean la muestra. Esto va esencialmente en detrimento de la repetitividad del proceso.
- * La utilización de iones más pesados conlleva, en nuestro caso, la aparición de concavidades en la superficie del material.
- * El bombardeo con yodo resulta ineficaz para evitar el adelgazamiento desigual entre multicapas epitaxiadas y sustrato, y no siempre impide la segregación de In.
- * La utilización de materiales tan corrosivos para el bombardeo, impone un mantenimiento riguroso del equipo y aumenta la frecuencia de limpieza del aparato, de cara a mantener la repetitividad del proceso (tiempos de ataque, efectividad de los cañones...). Para evitar el desgaste excesivo del sistema por

el uso de I^+ , se puede iniciar el bombardeo con Ar^+ y finalizar el ataque con unos minutos de I^+ ³⁰. Sin embargo, aun así no asegura de forma sistemática la desaparición de las islas de In. Recientemente, también otros autores han mostrado las claras desventajas y pocos beneficios de la utilización de I^+ para el bombardeo iónico^{33,34}.

Teniendo en cuenta todos estos puntos, preferimos configurar una combinación óptima de parámetros para obtener una muestra delgada y libre de artefactos de preparación, utilizando simplemente Ar^+ . Manteniendo la muestra refrigerada con Nitrógeno líquido y realizando el ataque a voltaje bajo, 3 kV y una intensidad 0.2 mA por cañón, obtuvimos muestras con un sustrato de muy buena calidad, tal como se muestra en la figura 2.5.

b) Adelgazamiento desigual

Las condiciones anteriores no eliminaban en absoluto el problema de inhomogeneidad en el ataque. Una posible causa podría ser la baja efectividad de adelgazamiento para materiales amorfos, como lo es la cola que se utiliza para la unión. Así, este ritmo más lento de adelgazamiento podría originar la aparición de relieves que enmascararían las regiones próximas a la cola. De hecho, varios trabajos han mostrado que la selección del pegamento más adecuado en cada caso, constituye una garantía para obtener un resultado final óptimo^{35,36}. Nosotros hemos utilizado varios de ellos (Araldit rápido, Araldit lento, M-Bond 610), de características como viscosidad y modo de

polimeración muy diferentes, y en todos los casos se ha mantenido la inhomogeneidad de ataque entre capa y sustrato. Hemos concluido pues, que ello es debido a la velocidad de adelgazamiento desigual entre los materiales que componen la heteroestructura. Varios autores han desarrollado sus propios métodos para homogeneizar el ataque, como por ejemplo modificar las direcciones de bombardeo¹⁴ o utilizar máscaras sobre las zonas de ataque preferencial³⁷. Para optimizar el proceso ensayamos las siguientes modalidades:

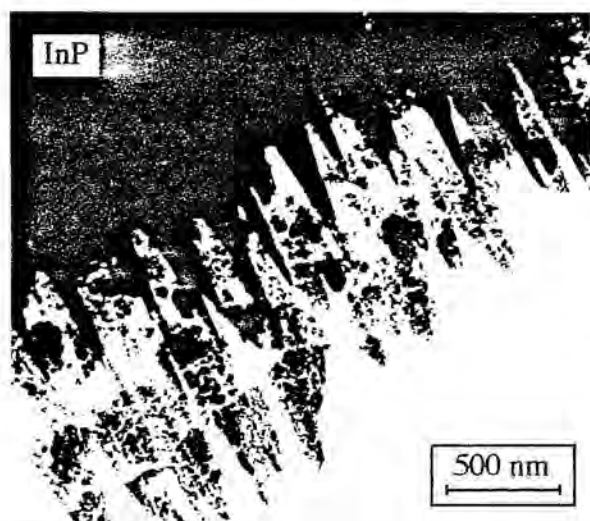


FIG. 2.6. Estructura acicular en el InP con nucleación de islas de In, tras un ataque iónico con Ar^+ a 3 kV y 0.4 mA, sin rotación de la muestra.

b.1. Bombardeo Estático: Dado que el adelgazamiento se producía siempre de forma preferencial sobre el sustrato, permaneciendo las regiones a ambos lados de la línea de cola

demasiado gruesas, (Fig. 2.2), el primer intento consistió en finalizar el adelgazamiento con unos minutos de bombardeo sobre la muestra sin rotación, con los haces dirigidos perpendicularmente a la línea de la cola con el objeto de que el ataque fuera más intenso en esta zona. El resultado fue una estructura acicular con nucleación de islas de In, tal como puede observarse en la figura 2.6. que

imposibilitaba cualquier observación. Varios autores han asociado la aparición de una topografía tan particular, al efecto de apantallamiento del material redepositado sobre la muestra durante el bombardeo sin rotación³⁸.

b.2. Velocidad de rotación controlada según sector: Consiste en utilizar durante el bombardeo dos velocidades de rotación diferentes, 2 rpm y 10 rpm, según el sector circular que esté atravesando la muestra. Este accesorio del equipo abre un amplio abanico de posibilidades de ataque en función de la selección de un sector simple o doble, de la orientación de estos sectores respecto de la línea de la cola, de las velocidades de rotación seleccionadas para cada uno de ellos e incluso de si es uno o dos el número de cañones en funcionamiento. La combinación más adecuada dependerá de la causa real de la inhomogeneidad. Algunos de los ensayos que realizamos fueron:

- * Un primer intento para adelgazar la región a ambos lados de la cola, consiste en rotar la muestra a una velocidad de 2 rpm cuando la línea de cola atraviesa un doble sector de 60° , cuya bisectriz coincide con la dirección del haz de iones, y rotar a 10 rpm cuando la línea de unión atraviesa los otros dos sectores de 150° . Nuestro objetivo era disminuir el tiempo durante el cual el InP permanecía expuesto directamente al haz de Ar^+ . La principal ventaja de esta configuración fue reducir los tiempos finales de ataque y evitar también la formación de islas de In, pero el substrato continuaba siendo atacado de forma preferencial en la región cercana a la interficie con la capa epitaxiada. De hecho, no sólo permanecía el puente de cola y capa sino que se favorecía aún más su curvatura incluso antes de la observación, debido al bombardeo intenso en la dirección de la cola.

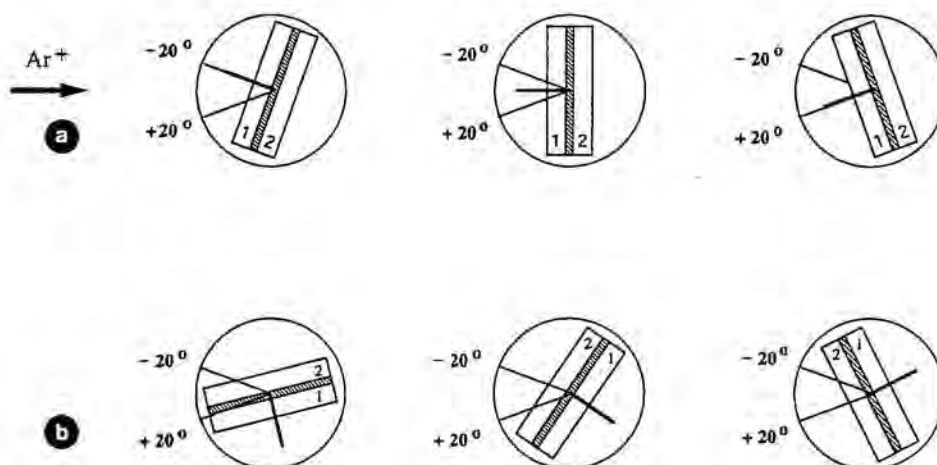


FIG. 2.7. Rotación selectiva según sector. a) Rotación a 2 rpm, cuando la normal a la línea de la cola por el costado 1 atraviesa un sector entre -20° y $+20^\circ$ respecto al haz de iones. b) Rotación a 10 rpm cuando la perpendicular a la cola por el costado 1 está fuera del sector de 40° definido.

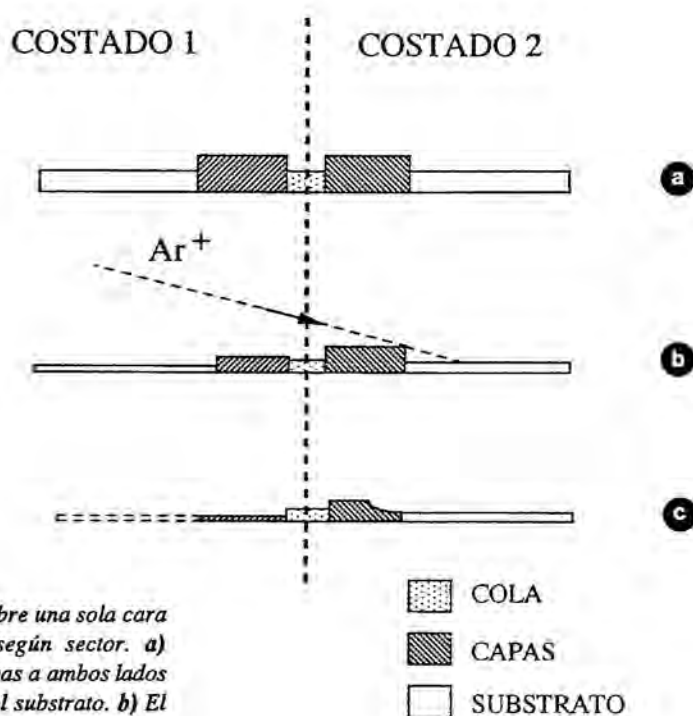


FIG. 2.8. Efecto del bombardeo iónico sobre una sola cara de la muestra, con rotación selectiva según sector. **a)** Primeros instantes del bombardeo: las capas a ambos lados de la cola se atacan más lentamente que el sustrato. **b)** El sustrato 1 sufre un ataque fuerte porque gira lentamente cuando pasa frente al haz directo; el sustrato 2 se ve apantallado por la capa 2. **c)** El costado 1 queda deteriorado porque sufre un bombardeo muy intenso; el costado 2 de la muestra se ataca homogéneamente.

- * Una segunda posibilidad, es seleccionar un doble sector de 60° , pero girar a velocidad lenta (2 rpm), cuando la perpendicular a la línea de la cola está en este sector, con el fin de evitar el bombardeo en la dirección paralela al plano de crecimiento, que acentúa las diferencias de velocidad de ataque entre los distintos materiales¹⁴. Sin embargo, se mantuvo la inhomogeneidad del ataque entre capa y sustrato.
- * Finalmente se ensayó un ataque selectivo con un único cañón y con rotación lenta en un sector simple de 40° . Para ello se bombardeó la muestra solamente por la cara superior, protegiendo la inferior con un cristal. La figura 2.7 muestra esta modalidad de bombardeo: se define el sector de 40° con la bisectriz paralela al haz de Ar^+ ; la muestra gira a 2 rpm cuando la normal a la cola por el costado 1 de la muestra atraviesa dicho sector, es decir en las posiciones de la figura 2.7a; la velocidad de rotación es de 10 rpm cuando la normal a la línea de cola (siempre por el lado 1) atraviesa los restantes 320° (Fig. 2.7b). Tras unos minutos de bombardeo, tanto a velocidad de rotación constante como a velocidad lenta en el sector de 40° , el aspecto del espécimen es esquemáticamente el de la figura 2.8a: el sustrato de InP se ve atacado más rápidamente que las capas epitaxiadas. Si el bombardeo tiene lugar siempre a velocidad constante, este adelgazamiento preferencial del InP da lugar a la

estructura de la figura 2.2. Sin embargo, la modalidad de ataque diseñada produce un adelgazamiento selectivo tal como se muestra en la figura 2.8. Tanto el sustrato como la capa del costado 1 se ven atacados muy intensamente (Fig. 2.8b), porque el giro es más lento justo cuando se encuentran frente al haz directo (Fig. 2.7a). Así, el costado 1 resulta muy deteriorado por el bombardeo, y por lo tanto no es observable (Fig. 2.8c). La capa del costado 2, también se ve expuesta directamente al haz durante el tramo de rotación lenta, pero a la vez, actúa de máscara sobre el InP de ese mismo lado (Fig. 2.8b), con lo que el ataque resulta más homogéneo para ambos materiales. Con este método se consigue tener la capa epitaxiada más delgada, de forma que, al menos la interficie entre capa y sustrato si es observable (Fig. 2.8c). Sin embargo, la capa resulta todavía demasiado gruesa para visualizar las heteroestructuras localizadas en las regiones más superiores de la epitaxia.

2.2.4 OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN SECCIÓN TRANSVERSAL

La lista de combinaciones posibles entre sectores de rotación, ángulos de incidencia, voltaje e intensidad son prácticamente ilimitadas. Ensayos en los rangos $I=0.2-0.5$ mA por cañón, $V=2-6$ kV, $\alpha=10^{\circ}-20^{\circ}$ condujeron exactamente a las mismas condiciones de inhomogeneidad de ataque, además de otros artefactos para los casos de intensidad y voltaje altos. Nos pareció que la única causa posible debía buscarse en la propia geometría de la muestra y la mejor manera de cambiarla era eliminando el pulido cóncavo. Yao et al³⁸, utilizan también un pulido plano para la preparación de multicapas de InGaAs/GaAs, pero proponen un método complicado de enmascaramiento de la muestra durante el bombardeo iónico, llevado a cabo sin rotación y solamente por un costado del espécimen.

Nosotros optamos por un pulido plano por ambas caras hasta dejar la muestra con $20\text{ }\mu\text{m}$ de espesor aproximadamente, acabando con un pulido sobre paño utilizando suspensión de alúmina de grano $0.3\text{ }\mu\text{m}$, hasta obtener unas superficies planoparalelas perfectamente especulares. El principal inconveniente es la dificultad que supone manipular una muestra de InP de dimensiones tan pequeñas. Efectuando el bombardeo con doble cañón, $\alpha=12.5^{\circ}$, $I=0.4$ mA y $V=3$ kV, el adelgazamiento tenía lugar de forma preferencial sobre la línea de la cola y en la región superior de la capa epitaxiada (justo lo contrario de lo que ocurría tras un pulido cóncavo), favoreciendo la observación de las heteroestructuras, mientras el sustrato se adelgazaba homogéneamente y sin volatilización del fósforo.

La única explicación plausible para un comportamiento tan distinto entre muestras con pulido cóncavo o pulido plano es el análisis en detalle de la morfología de la unión tras ambos procesos mecánicos.

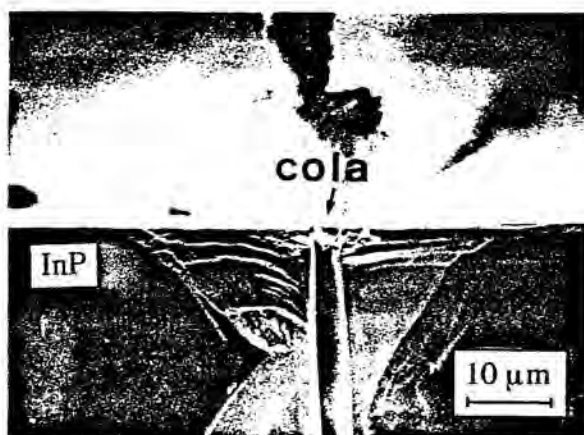


FIG. 2.9. Muestra preparada mediante pulido mecánico plano-cóncavo. La región de la cola sufre un desvaste menos eficaz que las zonas laterales. La elevación apantalla las capas epitaxiadas durante el bombardeo.

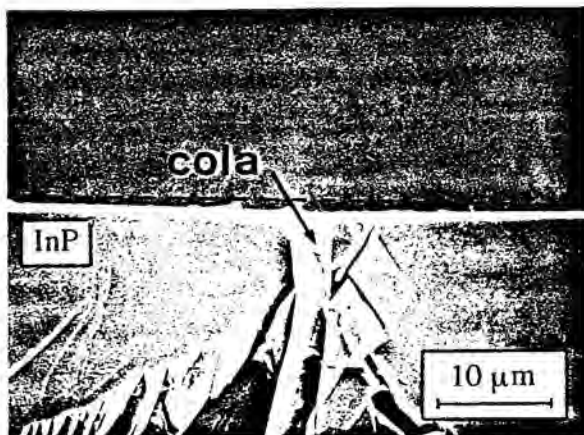


FIG. 2.10. Imagen transversal de la unión de las láminas de semiconductor tras el pulido plano. La depresión en la zona central favorece el ataque de las capas igualando las velocidades de ataque durante el bombardeo iónico.

Un análisis al microscopio óptico y al microscopio electrónico de barrido (SEM), revela que la región comprendida a ambos lados de la cola es muy diferente tras uno u otro proceso. Tras el pulido cóncavo, la línea de cola presenta un espesor ligeramente mayor que el resto de la muestra (Fig. 2.9). Esto indica un desvaste menos eficaz justo en el punto de contacto entre la muestra y la rueda desvastadora probablemente debido al gripaje del abrasivo en la zona de la cola. Cuando después se realiza el ataque iónico, la elevación actúa como máscara en las zonas contiguas, disminuyendo la eficacia del ataque, ya de por sí menor que para el InP.

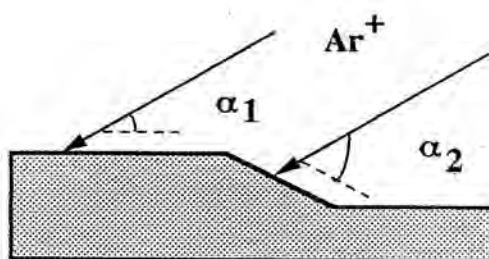


FIG. 2.11. Variación del ángulo de incidencia de los haces iónicos al cambiar la orientación de la superficie de la muestra. Las diferencias de α implican variaciones en la velocidad de ataque.

Durante un pulido exclusivamente plano, se produce un efecto de redondeamiento de los bordes de la muestra. Generalmente esto se evita colocando trozos de oblea alrededor durante el pulido (tal como propone Yao et. al³⁸). Nosotros hemos preferido preparar la muestra cortando 4 láminas, las más externas de las cuales sirven además como soporte para aumentar la consistencia del espécimen. Sin embargo, hemos observado que el efecto de redondeamiento se produce también en la región del entorno de la cola (Fig. 2.10). La ligera pendiente del material conlleva una variación del ángulo de incidencia de los haces (Fig. 2.11) que resulta suficiente para modificar la velocidad de ataque¹⁴, y favorecer así el adelgazamiento de la estructura. Este método de pulido plano ha proporcionado también resultados excelentes para la observación de capas gruesas (10-15 μm de espesor) de polisilicio³⁹. De hecho, la superficie total observable en muestras de Si preparadas siguiendo estas pautas alcanza un valor próximo a 2 mm^2 , es decir, prácticamente toda la superficie expuesta a

bombardeo y limitada únicamente por las dimensiones del agujero de la rejilla de Cu (normalmente de 2x1 mm para muestras en XTEM).

En resumen, tras numerosos ensayos, concluimos que las condiciones óptimas para la observación en sección transversal de heteroestructuras crecidas sobre sustratos de InP son las siguientes:

- * Pulido plano por ambas caras hasta obtener superficies especulares y un grosor de muestra entre 20 y 30 μm .
- * Ataque iónico con doble cañón, una intensidad total de Ar^+ de 0.4 mA (o menor) y voltaje de 3 kV, con un ángulo de incidencia de 12.5° . Si además se utiliza velocidad de rotación lenta en un sector circular de 40° , se disminuyen los tiempos de ataque. La duración del bombardeo es típicamente de $\approx 8\text{-}10$ horas.
- * Se finaliza el ataque bombardeando durante 5 ó 10 minutos a baja intensidad y voltaje, con incidencia del haz a 10° , para eliminar artefactos.

Una complicación adicional en la preparación de muestras en sección transversal es la localización precisa de los distintos dispositivos distribuidos en una oblea. Para configuraciones realizadas sobre sustratos como por ejemplo el Si, la preparación de estructuras localizadas es ya casi una práctica rutinaria^{40,41,42}. Sin embargo, tras todo lo expuesto hasta ahora, resulta obvio que la observación de zonas concretas sobre sustratos de InP es mucho más problemática. Aplicando este método de pulido plano, hemos obtenido muy buenos resultados en la preparación de heteroestructuras InGaAs/InAlAs sobre sustratos de InP litografiados, permitiendo el análisis de los defectos en el borde de las ventanas abiertas en el sustrato⁴³.

2.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS EN SECCIÓN PLANAR

La preparación de muestras en sección planar nos permite observar las capas según el eje de la zona (100), es decir, según la dirección de crecimiento de la capa epitaxiada. Este modo de observación es el más adecuado para realizar mediciones de densidad de defectos en las capas. Aparte del proceso que describiremos en el siguiente apartado, los métodos de adelgazamiento químico pueden dar muy buenos resultados debido a la homogeneidad de la muestra^{44,45,46,47}. Aunque no es muy apropiado para el análisis de interfaces entre dos materiales, veremos que un control riguroso del tiempo de bombardeo iónico permite visualizar regiones muy concretas de la muestra, e incluso localizar las interfaces con precisión.

2.3.1 PULIDO MECÁNICO

En este caso, un pulido plano-paralelo por ambas caras no presenta ninguna ventaja sobre el pulido cóncavo por dos motivos. El primero, es que el pulido cóncavo mantiene una zona gruesa alrededor de la región central más delgada, que facilita el manejo de las muestras. El segundo, es que tras el ataque iónico, las muestras con pulido plano exclusivamente, sufren muy frecuentemente escisiones a lo largo de las direcciones [011], provocando la curvatura de las superficies más delgadas. Durante la observación ésto se traduce en la aparición de contornos de curvatura⁴⁸ en la imagen, que pueden inducir a error en las interpretaciones.

El método utilizado es básicamente el mismo propuesto por Romano et al.¹⁷ La figura 2.12 muestra esquemáticamente el proceso a seguir.

- i) A partir de la oblea, se obtienen porciones de 2x2 mm de lado, o bien discos de 3 mm de diámetro (Fig. 2.12a).
- ii) Se rebaja el sustrato sobre papel abrasivo de carburo de silicio de 40 μm de grano hasta un espesor de 60 μm (Fig. 2.12c).
- iii) Se realiza un pulido cóncavo utilizando como abrasivo pasta de diamante de 0.25 μm de grano hasta dejar un espesor final en la parte central de 30 μm como máximo (Fig. 2.12d). Se finaliza con un pulido con alúmina de grano 0.3 μm para obtener una superficie especular. Finalmente se monta sobre una anilla de cobre con una perforación central de 1500 μm de diámetro.

2.3.2 ADELGAZAMIENTO IÓNICO

En este caso, el ataque se realiza de forma unilateral, con rotación de la muestra, manteniendo la cara activa oculta y protegida por un cristal, para evitar el redepósito del material arrancado. Dado que la homogeneidad de las muestras preparadas en sección planar implica tiempos de ataque normalmente menores que para las de sección transversal, una correcta refrigeración con nitrógeno líquido durante el bombardeo, es suficiente para evitar la formación de islas de In y otros artefactos en el sustrato, siempre que las condiciones de ataque sean moderadas. En general, se ha utilizado un voltaje de 4kV y una intensidad de 0.2mA (un solo cañón), con un ángulo de incidencia de 15° (Fig. 2.12e), con una duración media del ataque de 4 a 6 horas.

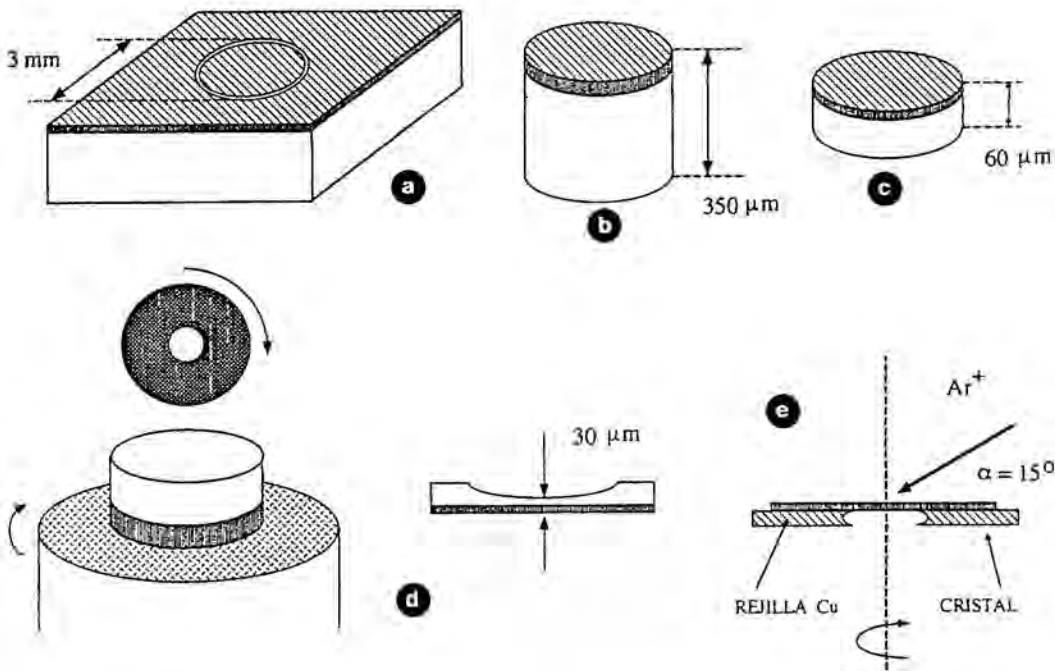


FIG. 2.12. Método de preparación para observación en sección planar, mediante pulido plano-cóncavo (c-d) y adelgazamiento final por bombardeo iónico (e).

La localización de las interfaces en visión planar es relativamente complicada. Algunos autores sugieren un ataque previo por la cara activa con la muestra descentrada, finalizando el ataque por el sustrato, para poner así de manifiesto las diferentes capas de la estructura⁴⁹. Otros autores han desarrollado un proceso de ataque fotoquímico que, simultaneado con el análisis del espectro de fotoluminiscencia del material, permite la localización exacta de las interfaces³³. Mediante la preparación convencional¹⁷, podremos visualizar o no la interficie con el InP, según el grosor t , de la capa epitaxiada (dependiendo de las condiciones de trabajo del microscopio).

En nuestro caso, trabajando con un voltaje de aceleración de 200kV hemos encontrado:

- * $t > 3000 \text{ \AA}$: las zonas delgadas corresponden a las regiones superiores de la capa epitaxiada con el sustrato completamente atacado, mientras que la zona que contiene la interficie es demasiado gruesa para realizar un correcto análisis por microscopía (Fig. 2.13b-1).
- * $t < 3000 \text{ \AA}$: bombardeando sólo por el lado del sustrato se obtiene una muestra con la zona central suficientemente delgada para permitir la observación incluso en la región de la interficie entre InP y capa (Fig. 2.13b-2)

Para capas relativamente gruesas, se requiere pues, un ataque previo sobre la cara activa durante un cierto tiempo, que dependerá de la distancia a la interficie de la zona que se quiera observar (Fig. 2.13c-1). Con las anteriores condiciones de intensidad y voltaje, y con un ángulo de incidencia de 10° para aumentar la extensión observable, se tiene una velocidad de ataque aproximada de $0.05 \mu\text{m}/\text{min}$. El adelgazamiento se finaliza por el sustrato (Fig. 12c-2). Este control preciso permite analizar las zonas más superiores de las estructuras, luego, observar las regiones intermedias, y finalmente visualizar justo la región de la interficie, todo ello teniendo un espesor de lámina prácticamente constante, con lo cual podemos asegurar que los detalles observados son intrínsecos de la estructura, y no debidos a la diferencia de grosor entre las distintas láminas estudiadas.

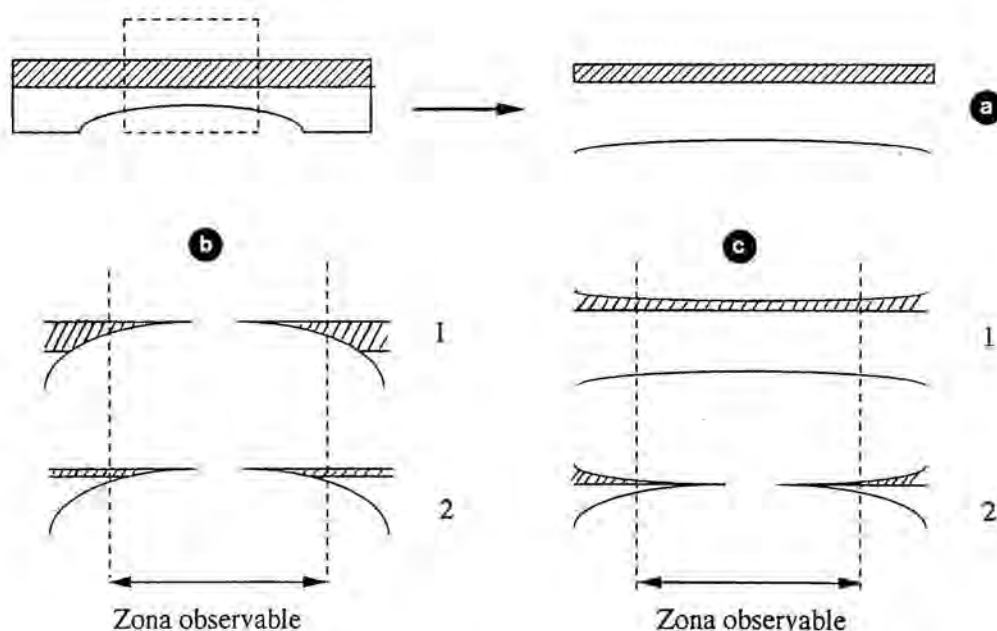


FIG. 2.13. Localización de interfaces en sección planar. **a)** Ampliación de la región central de la muestra tras el pulido cóncavo. **b1)** Perforación de una muestra con una capa de espesor relativamente alto ($< 3000 \text{ \AA}$); la región de la interficie queda fuera de la zona observable. **b2)** Si la capa es delgada ($< 3000 \text{ \AA}$), la interficie es directamente observable tras el ataque iónico. **c1)** Ataque previo por la cara activa durante unos minutos. **c2)** Finalización del ataque por el sustrato, quedando ahora la interficie dentro de la zona observable.

2.4 MÉTODO DE ESCISIÓN

Un método rápido para obtener información sobre la configuración de las muestras es el método de escisión o "cleavage"⁵⁰. Las estructuras fcc son fácilmente escindibles por las direcciones $\langle 011 \rangle$, presentando un ángulo de 90° que permite realizar observaciones en las direcciones $[010]$ y $[001]$. La región próxima a la arista de escisión es suficientemente delgada para ser observada por TEM, incluso en alta resolución⁵¹. Además facilita rápidamente información sobre el estado de las interfaces, y permite el análisis composicional de las multicapas de la estructura^{52,53,54}, a partir de las franjas de interferencia que aparecen en la imagen del borde en condiciones de observación de campo claro⁵⁵. La observación en condición de dos haces⁵⁵ muestra también claramente la existencia de defectos en la capa epitaxiada.

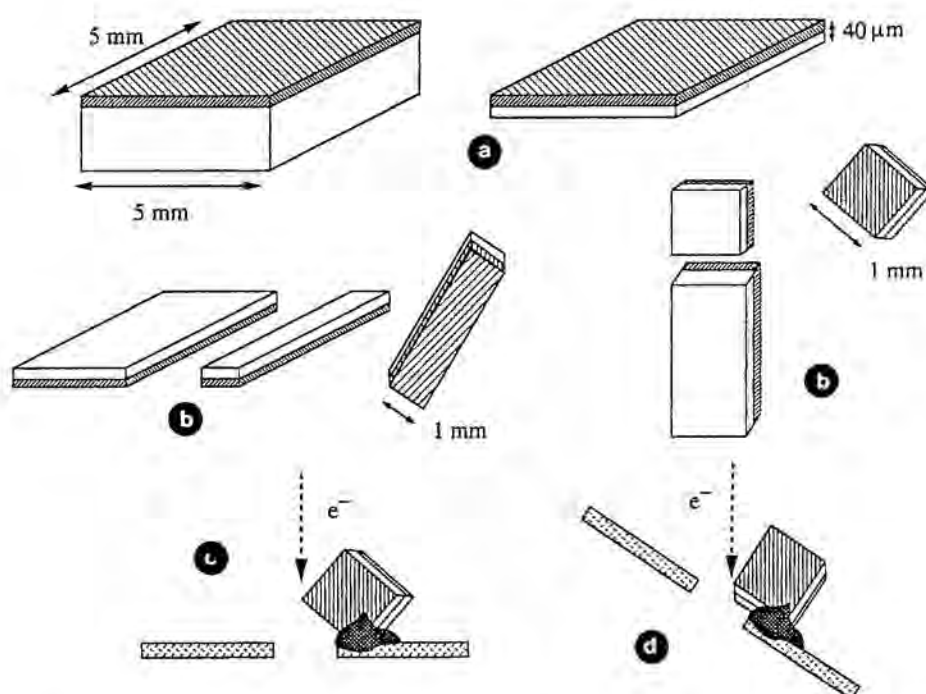


FIG. 2.14. Método de preparación de muestras por escisión. **a)** Pulido del sustrato, **b)** escisión de la oblea en fragmentos. Montaje sobre anillo de Cu para portamuestras con giro restringido **c)**, y amplio ángulo de giro **d)**.

El proceso de preparación es el siguiente (Fig. 2.14):

- i) Inicialmente se pule la muestra por el sustrato hasta dejar unas 40 μm de grosor (Fig. 2.14a).
- ii) Con un lápiz de punta diamantada, se realizan unas pequeñas muescas cada mm aproximadamente sobre la cara activa. Se gira la

muestra y se coloca sobre una base blanda. Una ligera presión sobre la muestra en la cara del sustrato provoca una primera escisión de la misma en láminas (Fig. 2.14b).

iii) Sobre cada una de estas láminas se trazan nuevamente pequeñas muescas transversales (siempre por la cara activa), y presionando de nuevo por la cara del sustrato se obtienen pequeños fragmentos (Fig. 2.14c) que habrán de ser montados sobre una anilla de cobre en la orientación adecuada (Fig. 2.14d), dependiendo de las posibilidades de giro del portamuestras del microscopio.

Las figuras 2.15a y 2.15b son ejemplos de imágenes obtenidas en campo claro y alta resolución respectivamente, de una muestra preparada por escisión. La ventaja principal de este método de preparación, además de la rapidez, es que se lleva a cabo con una mínima acción sobre la muestra, por lo que ésta no se ve sometida a elevaciones térmicas, no se introducen dislocaciones o artefactos de preparación en la misma, ni se favorece la contaminación por el uso de ceras o disolventes. Sin embargo, presenta el inconveniente de que el montaje de los fragmentos clivados sobre la anilla de cobre, no es tarea fácil, y que las muestras se degradan por oxidación muy rápidamente una vez preparadas. Por otro lado, las escisiones deben ser perfectas para obtener zonas suficientemente delgadas, y aun siendo el corte perfectamente limpio, la región observable es mínima. Recientemente, McCaffrey⁵⁶ ha propuesto un método de escisión a menor ángulo, que aumenta considerablemente la extensión de la región observable.

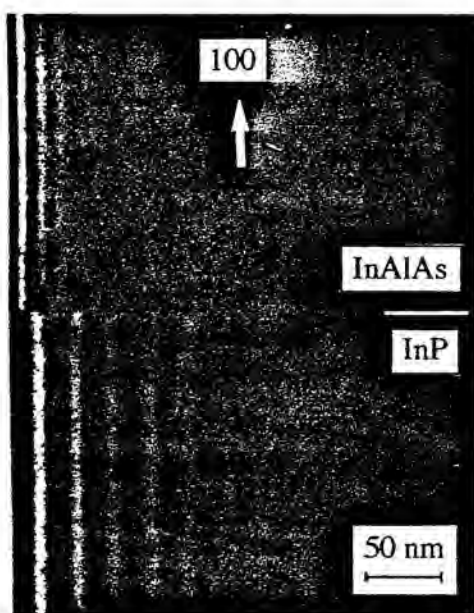


FIG. 2.15a. Ejemplos de imágenes TEM de muestras preparadas por el método de escisión. Imagen en campo claro de una capa de InAlAs sobre InP.

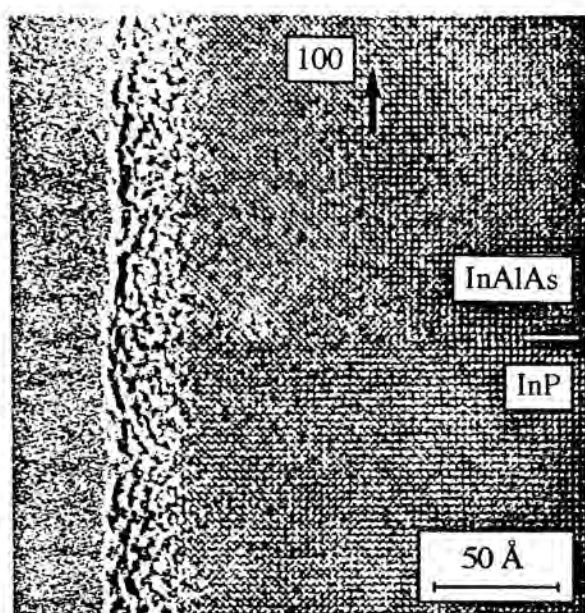


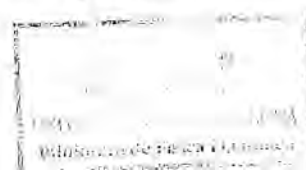
FIG. 2.15b. Imagen de alta resolución de una capa de InGaAs crecida sobre InP.

2.5 CONCLUSIONES

En esta sección hemos detallado los métodos de preparación de muestras empleados en nuestro trabajo de investigación. Asimismo, hemos descrito la problemática que presenta el InP como material sustrato de cara a la preparación para TEM. En este sentido, nuestro principal aporte ha sido optimizar las condiciones de ataque iónico para adelgazar las muestras de forma homogénea y sin artefactos de preparación. Hemos puesto específicamente de manifiesto la conveniencia del pulido plano del espécimen, frente al convencional pulido cóncavo. En cuanto a la preparación en sección planar, hemos mostrado que un control de los tiempos de ataque permite la localización precisa de las regiones que se pretende observar. Finalmente hemos visto que una combinación adecuada de todos los parámetros que intervienen en el proceso, conduce a la obtención de muestras de buena calidad para la observación, de una forma sencilla y sin complicados procesos de enmascaramiento ni ataques químicos selectivos y, lo que es más importante, de forma repetitiva y sin necesidad de iones pesados y reactivos para el bombardeo iónico.

REFERENCIAS

- [1] P.J. Goodhew. "Thin foil preparation for electron microscopy" en *Practical Methods in Electron Microscopy*, vol 11, (ed.) R. Glauert, Elsevier Amsterdam (1985).
- [2] A.W. Robards, A.J. Wilson, *"Procedures in Electron Microscopy"*, Wiley (1992).
- [3] S.B. Rice y M.M.J. Treacy. "The art of the possible: an overview of catalyst specimen preparation techniques for TEM studies". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 115, 15 (1988).
- [4] P. Swab y R. E. Klinger. "Preparation of multilayer optical coatings for TEM cross-sectional microanalysis by ultramicrotomy". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 115, 229 (1988)
- [5] J.P. Heuer y D.G. Howitt. "A new technique for the preparation of thin films for cross-sectional transmission electron microscopy". *J. Electron Microsc. Tech.* 14, 79 (1990).
- [6] V. Franetovic. "Equipment for preparing electropolished TEM specimens at controlled and low temperatures". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 115, 131 (1988).
- [7] W.A.T. Clark, B. Hardiman y R.H. Wagoner. "An automated jet polishing technique for preparation of TEM specimens for in-situ straining". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 115, 99 (1988).
- [8] V.L. Smith-Wackerle y C.L. Trybus. "New life for unusable electropolished TEM foils". *Ultra-microscopy* 40, 187 (1992).
- [9] J.T. Wetzel y D.A. Danner. "A polishless method for preparation of cross-sectional TEM samples". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 115, 253 (1988).
- [10] W.E. Lee, M.A. McCoy y S.G. Mahaisalkar. "Artifacts in ceramics produced during preparation and examination of TEM specimens". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 115, 199 (1988).
- [11] A.K. Singh, M.A. Imam, D.J. Michel y K. Sadananda. "Microstructural changes produced by ion-beam thinning in Al-Li-Cu alloys". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 115, 161 (1988).



- [12] P.J. Goodhew. "Specimen preparation for transmission electron microscopy of metals". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 115, 51 (1988).
- [13] P.S. Sklad. "The preparation of TEM specimens from hazardous or difficult materials". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 115, 39 (1988).
- [14] U. Helmersson y J.E. Sundgren. "Cross section preparation for TEM of film-substrates combinations with a large difference in sputtering yields". *J. Electron Microsc. Tech.* 4, 361 (1986).
- [15] N. A. Bert, A.O. Kosogov y G.Y. Musikhin. "Topography development on surface of AlGaAs/GaAs cross-section under ion beam milling for TEM preparation". *X EUREM, Europ. Cong. Electr. Microsc.* 2, 97 (1992).
- [16] S.N.G. Chu y T.T. Sheng. *J. Electrochem. Soc.* 131, 2663 (1984).
- [17] A. Romano, J. Vanhellemont, H. Bender y J.R. Morante. "A fast preparation technique for high-quality plan view and cross-section TEM specimens of semiconducting materials". *Ultramicroscopy* 31, 183 (1989).
- [18] M.S. Abrahams, y C.J. Buiocchi. "Cross-sectional specimens for transmission electron microscopy". *J. Appl. Phys.* 45, 3315 (1974).
- [19] F. Peiró, J. Portillo, A. Cornet y J.R. Morante. "Preparación de heteroestructuras semiconductoras, por sección transversal, para la observación en Microscopía Electrónica de Transmisión". *XVI Reunión Biental de la Sociedad Española de Microscopía Electrónica*, Cádiz (1990).
- [20] A.G. Cullis y N.G. Chew. "Ion milling of compound semiconductors for transmission electron microscopy". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 115, 3 (1988).
- [21] U. Salzberger, A. Strecker y J.A. Mayer. "TEM specimen preparation: a universal method for cross-sections and brittle materials". *X EUREM, Europ. Cong. Electr. Microsc.* 2, 743 (1992).
- [22] W. Katschner, U. Niggbrügge, R. Löffler y H. Schröter-Janssen. "Reactive ion beam etching of InP with N₂ and N₂/O₂ mixtures". *Appl. Phys. Lett.* 48, 230 (1986).
- [23] Manual de instrucciones del equipo Duo Mill 600DIF de GATAN.
- [24] J.E. Yu, K.S. Jones y R.M. Park. "A technique for the preparation of cross-sectional TEM samples of ZnSe/GaAs heterostructures which eliminates process-induced defects". *J. Electron Microsc. Tech.* 18, 315 (1991).
- [25] E.A. Kenik. "Loss of grain boundary segregant during ion milling". *J. Electron Microsc. Tech.* 18, 167 (1991).
- [26] C. Kinoshita. "In situ observation and mechanism of induced phenomena in alloys and ceramics under irradiation with electrons and/or ions". *J. Electron Microsc.* 40, 301 (1991).
- [27] I.L. Schwarzmann y M.G. Goldiner. "Computer simulation of interfacial mixing due to ion bombardement in Au/Ag thin film couple depth profiling". *X EUREM, Europ. Cong. Electr. Microsc.* 2, 734 (1992).
- [28] D.Tai., R. Gronsky y J.B. Kortright. "Cross-sectional transmission electron microscopy of X-Ray multilayer thin film structures". *J. Electron Microsc. Tech.* 19, 473 (1991).
- [29] D. Bahnck y R. Hull. "Experimental measurement of transmission electron microscope specimen temperature during ion milling". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 119, 253 (1990).
- [30] A. Barna y P. Béla. "Simple method for the preparation of InP based samples for TEM investigations". *J. Electron Microsc. Tech.* 18, 325 (1991).
- [31] W. Katschner, A. Stechenbron, R. Löffler y N. Grote. "Ion beam milling of InP with an Ar/O₂-gas mixture". *Appl. Phys. Lett.* 44, 352 (1984).
- [32] V.F. Lukash y E.N. Zubarev. "Xe⁺ ion beam thinning of multilayers for XTEM". *X EUREM, Europ. Cong. Electr. Microsc.* 2, 721 (1992).

- [33] T.D. Lowes y D.T. Cassidy. "InP sample preparation for the TEM by photochemical etching, ion milling and chemical thinning". *J. Electron Microsc. Tech.* **23**, (1992).
- [34] E.M. Zielinsky y B. Tracy. "Comparative study of ion milling techniques in cross-sectional transmission electron microscopy specimen preparation". *J. Electron Microsc. Tech.* **22**, 199 (1992).
- [35] R. Anderson, S. Kepleis, J. Benedict, W.G.Vandygrift y M. Orndorff. "Recent developement in the preparation of semiconductor device materials for the transmission electron microscope". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 491 (1989).
- [36] S.J. Zinkle, C.P. Halton, L.C. Jenkins y C.K.H. Dubose. "Technique for preparing cross-section transmission electron microscope specimens from ion irradiated ceramics". *J. Electron Microsc. Tech.* **19**, 452 (1991).
- [37] P.H. Chang, M.D. Coviello y A.F. Scott. "Cross-sectional TEM sample preparation for multilayer electronic materials". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **115**, 93 (1988).
- [38] J.Y. Yao y G.L. Dunlop. "Preparation of (InGa)As/GaAs multilayered materials for TEM by one side Non-Rotation ion beam thinning". *J. Electron Microsc. Tech.* **19**, 90 (1991).
- [39] J. Samitier, S. Marco, O. Ruiz, A. Pérez-Rodríguez, F. Peiró y J.R. Morante. "Influence of the structure of As-deposited LPCVD polysilicon films in surface micromachining technology". Enviado a *J. Micromachining* (1993).
- [40] J.M. Brown y T.T. Sheng. "Cross sectioning specific devices and regions in I.C. wafers". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **115**, 29 (1988).
- [41] W.G. Cowden y A.K. Datye. "The use of glass slides for preparing cross-section TEM samples of discrete transistors". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **115**, 109 (1988).
- [42] R.V. Knoell. "XTEM of silicon VLSIC device structures". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **115**, 275 (1988).
- [43] A. Georgakilas, A. Christou, P. Lefebvre, J. Allegre, K. Zekentes y G. Halkias. "Optical properties of InGaAs films embedded in plasma etched InP wells". *Appl. Phys. Lett.* **61**, 798 (1992).
- [44] A. de Veirman, J. Eysermans, H. Bender, J. Vanhellemont y J. Van Landuyt. "Simple plan view specimen preparation technique for TEM investigation of semiconductors and metals". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **115**, 241 (1988).
- [45] P. Charsley y R.S. Deol. "Investigation of defects in MOCVD GaInAs layer with a large composition fluctuation". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **87**, 95 (1987).
- [46] T.L. Mc. Devitt, S. Mahajan y D.E. Laughlin. "Two dimensional phase separation in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ epitaxial layers". *Phys. Rev.* **45 B**, 6614 (1992).
- [47] D.J. Howard, D.C. Paine y R.N. Sacks. "Large-area plan view sample preparation for GaAs-Based systems grown by molecular beam epitaxy". *J. Electron Microsc. Tech.* **18**, 117 (1991).
- [48] P.B.Hirsch, A. Bowie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley y M.J. Whelan. "*Electron Microscopy of Thin Crystals*". Ed. London Butterworths (1967).
- [49] S.B. Newcomb, C.B. Boothroyd y W.M. Stobbs. "Specimen preparation methods for the examination of surfaces and interfaces in the transmission electron microscope". *J. Microsc.* **140**, 195 (1985).
- [50] T. Boone y S. Nakahara. "A technique for preparing transmission electron microscope specimens using cleavage". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **115**, 81 (1988).
- [51] J.D. Heterington. "Preparation of semiconductor cross sections by cleaving". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **115**, 143 (1988).
- [52] H. Kakibayashi y F. Nagata. "Composition analysis of GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ superstructure by CAT method". *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L905 (1985).

- [53] R. Spycher, P.A. Buffat, P.A. Stadelmann, P. Roentgen, W. Heuberger y V. Graf. "Electron microscopy study of GaInAs/InP and GaInAsP/InP multilayer heterostructures". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 299 (1989).
- [54] M.R. Taylor, M. Hockly, A. Petford-Long, M.H. Lyons y P.C. Spurdens. "The TEM characterisation of MOVPE grown InP/GaInAs(P) interfaces". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 305 (1989).
- [55] J.W. Eddington. "The Operation and Calibration of the Electron Microscope". Philips. Technical Library (1975).
- [56] J.P. McCaffrey. "Small-angle cleavage of semiconductors for transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* **38**, 149 (1991).

CAPÍTULO III

OPTIMIZACIÓN DE LA EPITAXIA DE CAPAS TAMPÓN DE $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ SOBRE UN SUBSTRATO (100) de InP

3.1 EPITAXIA POR HACES MOLECULARES (MBE)

Todas las estructuras analizadas en la presente investigación, han sido crecidas mediante Epitaxia por Haces Moleculares (MBE). La principal ventaja de esta técnica frente a LPE o VPE¹, radica en la posibilidad de realizar un control preciso del espesor de la capa debido a la limitación de la velocidad de crecimiento². Las fuentes de los elementos III y V, son células sólidas cuya temperatura T_i determina el valor de los flujos de emisión (representados por las presiones parciales P_i de cada componente), y por tanto el ritmo de crecimiento.

Dado que en las condiciones usuales de la epitaxia, el coeficiente de incorporación de los átomos del grupo III es prácticamente la unidad, las variaciones de composición del compuesto ternario se controlan mediante la regulación del flujo de los elementos de este grupo, generalmente en una atmósfera de sobrepresión del elemento del grupo V³. Por otro lado, la detención de la emisión de un cierto elemento, simplemente por obturación de la ventana de su correspondiente célula, facilita la obtención de interfaces mucho más abruptas, la segunda gran ventaja de este método de epitaxia. Por último, la configuración de la cámara del sistema MBE permite la incorporación de

técnicas de análisis superficial "in situ", como por ejemplo RHEED ("High Energy Electron Diffraction"), MBRS ("Modulated Beam Relaxation Spectroscopy"), RDS ("Reflectance Difference Spectroscopy") o SPA ("Surface Photo-Absorption"), que posibilitan un seguimiento riguroso, tanto de la composición química como de la morfología de la superficie de crecimiento⁴.

En los últimos años, el desarrollo de la técnica MBE ha ido encaminado a mejorar el control de los flujos de emisión⁵, y consecuentemente, a un mayor rigor en la determinación de las composiciones de los materiales. Ello ha conducido también, a una medida más precisa de las concentraciones de dopantes provenientes de células adicionales de evaporación, que constituía una de las limitaciones más serias del sistema. La reducción de los tiempos de transición durante las modificaciones del flujo^{6,7}, ha permitido el crecimiento de capas mucho más delgadas y por lo tanto, el diseño de heteroestructuras más complejas, a la vez que se ha mejorado la abrupticidad de las interfaces y en consecuencia el confinamiento de portadores. Otro problema frecuente en el crecimiento por MBE de compuestos de Ga, es la alta densidad de defectos ovales, debido a la facilidad de este elemento para formar agregados a partir de impurezas de óxido⁸. Este problema se ha eliminado sometiendo el horno convencional de BN de la fuente de Ga, a un tratamiento térmico con Al, formándose un recubrimiento de AlN que resulta muy efectivo para retener el óxido de Ga dentro del horno^{9,10}. Otra de las innovaciones más interesantes, es la utilización de haces de iones focalizados para realizar un ataque selectivo del sustrato. El crecimiento de heteroestructuras tiene lugar así, sobre ventanas abiertas "in situ", es decir, en la misma cámara de trabajo, evitando además impurezas residuales, gracias a las condiciones de alto vacío del sistema⁹.

La reducción de la presión en el reactor, y la utilización de nuevas fuentes de materiales organometálicos han dado un fuerte impulso a la investigación, apareciendo técnicas de crecimiento intermedias entre MBE y MOVPE, como CBE ("Chemical Beam Epitaxy"), GSMBE ("Gas Source Molecular Beam Epitaxy") y MOMBE ("Metalorganic Molecular Beam Epitaxy"), aplicadas con notable éxito a la obtención de dispositivos optoelectrónicos basados en combinaciones complejas de materiales III-V y II-VI¹¹. La utilización de fuentes sólidas para los elementos del grupo V y de organometálicos para el grupo III, en la técnica de MOMBE, evita los importantes riesgos inherentes al uso de hidruros¹¹. El uso de fuentes sólidas para los elementos de grupo III, y de AsH₃ y PH₃ para los del grupo V en el crecimiento de compuestos cuaternarios de InGaAsP por GSMBE, evita la inestabilidad en el flujo de P del sistema MBE convencional^{12,13}. Con esta técnica, Lambert et al.¹⁴ han obtenido InP con movilidades de $1.12 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ a 77 K y una concentración de portadores de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Mediante CBE, se han crecido capas de InGaAs cuya caracterización óptica presenta una alta intensidad de fotoluminiscencia y un valor de FWHM de tan solo 1.2 meV. Asimismo, se ha obtenido InP de una extraordinaria calidad, con valores de μ de $1.54 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ a 77 K¹¹.

Recientemente, se han propuesto metodologías de trabajo alternativas (MMBE "Modulated MBE"¹⁵), basadas en la modulación periódica de uno de los haces moleculares (NEMBE, "Nucleation Enhanced MBE"¹⁶) y en la alternancia de los flujos de ambos elementos III y V (MEE, "Migration Enhanced Epitaxy"¹⁷), para mantener un modo de crecimiento bidimensional. Chen et al.¹⁷ han analizado el crecimiento de estructuras de InGaAs sobre InP y GaAs mediante oscilaciones RHEED, observando que, cuando éstas decaen (modo 3D) puede recuperarse el crecimiento 2D

realizando la epitaxia de las últimas monocapas atómicas mediante MEE, obteniendo interfaces perfectamente planas entre los componentes. Mediante MEE-GSMBE, Takeyasu et al.¹⁸ han podido obtener InP con buenas propiedades ópticas, a temperaturas de crecimiento de 350° , menores que las usuales de 500°C en MBE convencional. La modulación de los haces llevada a cabo en sincronismo con el tiempo de cobertura de una monocapa (ALMBE "Atomic layer MBE"¹⁶), induce un crecimiento 2D a temperaturas de sustrato bajas e incluso en el crecimiento de sistemas altamente desadaptados.

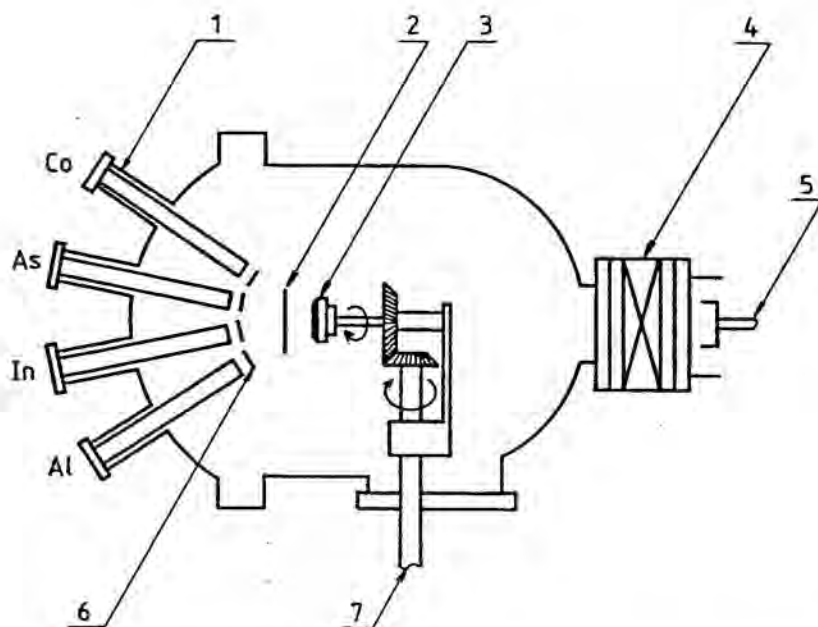


FIG. 3.1. Esquema de la cámara principal de un sistema de epitaxia por haces moleculares. 1. Horno de emisión. 2. Obturador principal. 3. Soporte rotatorio del sustrato. 4. Válvula. 5. Cargador de muestras. 6. Obturadores específicos de cada célula de emisión. 7. Control de velocidad y temperatura del sustrato.

La indicación de una u otra técnica de epitaxia, es función de las características del material y de sus específicas aplicaciones. En nuestro caso particular, la presencia de fósforo en el sustrato, exige una limitación de su temperatura máxima para evitar fenómenos de difusión de dicho elemento y por lo tanto, resulta apropiada una técnica que permita el crecimiento a temperaturas relativamente bajas, como es el caso del MBE. Además, para las estructuras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ con una desadaptación no demasiado elevada respecto del InP (valores de x e y relativamente próximos a 0.53 y 0.52 respectivamente), se prevee un modo de crecimiento bidimensional, con lo que una técnica convencional es suficiente para la obtención de capas de calidad, sin necesidad de modulación de haces y control de migración de las especies.

Nuestras estructuras han sido pues, obtenidas mediante crecimiento por epitaxia de haces moleculares¹⁹. Las muestras provienen de dos laboratorios europeos UWC de Cardiff (Reino Unido) y FORTH IESL de Iraklion, Creta (Grecia), en el marco del proyecto de investigación ESPRIT 3086.

3.2 CARACTERIZACIÓN RHEED Y RECONSTRUCCIÓN SUPERFICIAL

El sistema de análisis superficial, de difracción de electrones de alta energía (10 kV) con incidencia rasante (1° - 2°) sobre la superficie de crecimiento (RHEED)²⁰, acoplado a la cámara de MBE, nos ha permitido determinar el modo de crecimiento y el estado de la superficie durante todos los procesos de epitaxia realizados. Esta técnica de carácter no destructivo, es compatible con el crecimiento y permite la caracterización de la morfología de la superficie en tiempo real.

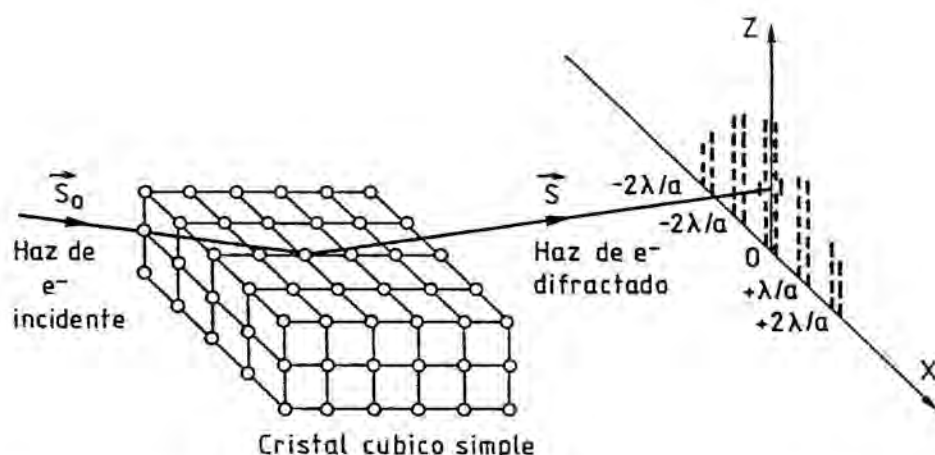


FIG. 3.2. Representación esquemática del principio de la difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante RHEED.

En primer lugar, permite controlar el proceso de desorción del óxido y establecer el punto exacto en que éste se ha eliminado completamente, cuando se pasa de una intensidad difusa en el diagrama RHEED, característica de un material amorfo, al espectro típico de un material cristalino. Un diagrama de RHEED obtenido a partir de una superficie plana real, consiste en una serie de barras de fuerte intensidad orientadas en la dirección perpendicular al plano de crecimiento (Fig. 3.2). Estas franjas intensas, cuyo espaciado es inversamente proporcional al parámetro de malla en el plano de la superficie, corresponden a la intersección de la esfera de Ewald con la red recíproca correspondiente a una red bidimensional²¹.

La principal ventaja de la técnica RHEED radica en su sensibilidad para la detección de la variación de un modo de crecimiento bidimensional a otro tridimensional²², puesto que la difracción del haz por transmisión de los electrones a través de los núcleos tridimensionales, da lugar a puntos de difracción aislados, correspondientes a la red recíproca del volumen del material^{23,24}. En segundo lugar, la intensidad de las reflexiones tiene un comportamiento oscilatorio cuyo período corresponde al tiempo de cobertura de una monocapa. El valor de este período es pues, una medida directa de la velocidad de crecimiento de la capa. La amplitud de las oscilaciones sufre una

amortiguación a medida que la epitaxia progresa, debido a que el crecimiento no es estrictamente bidimensional, sino que puede iniciarse una segunda monocapa antes de haber recubierto completamente la primera, provocando una incoherencia de los haces difractados²⁵.

Por otro lado, los compuestos polares III-V presentan una gran variedad de reconstrucciones de la superficie como mecanismo de autocompensación electrónica y minimización de la energía libre superficial. El origen de estas reconstrucciones se encuentra en la hibridación de los orbitales en sp^3 y en los valores de su energía respecto de las bandas de conducción y de valencia del compuesto²⁶. Las distintas configuraciones en que pueden organizarse los dímeros, dependen de la composición del material y de la riqueza en elemento III o V de la última monocapa^{27,28}. En combinaciones ternarias además, la reconstrucción superficial puede conducir a una estructura ordenada, distinta de la estructura interna del compuesto en función de la energía asociada a cada tipo de reconstrucción superficial posible²⁹.

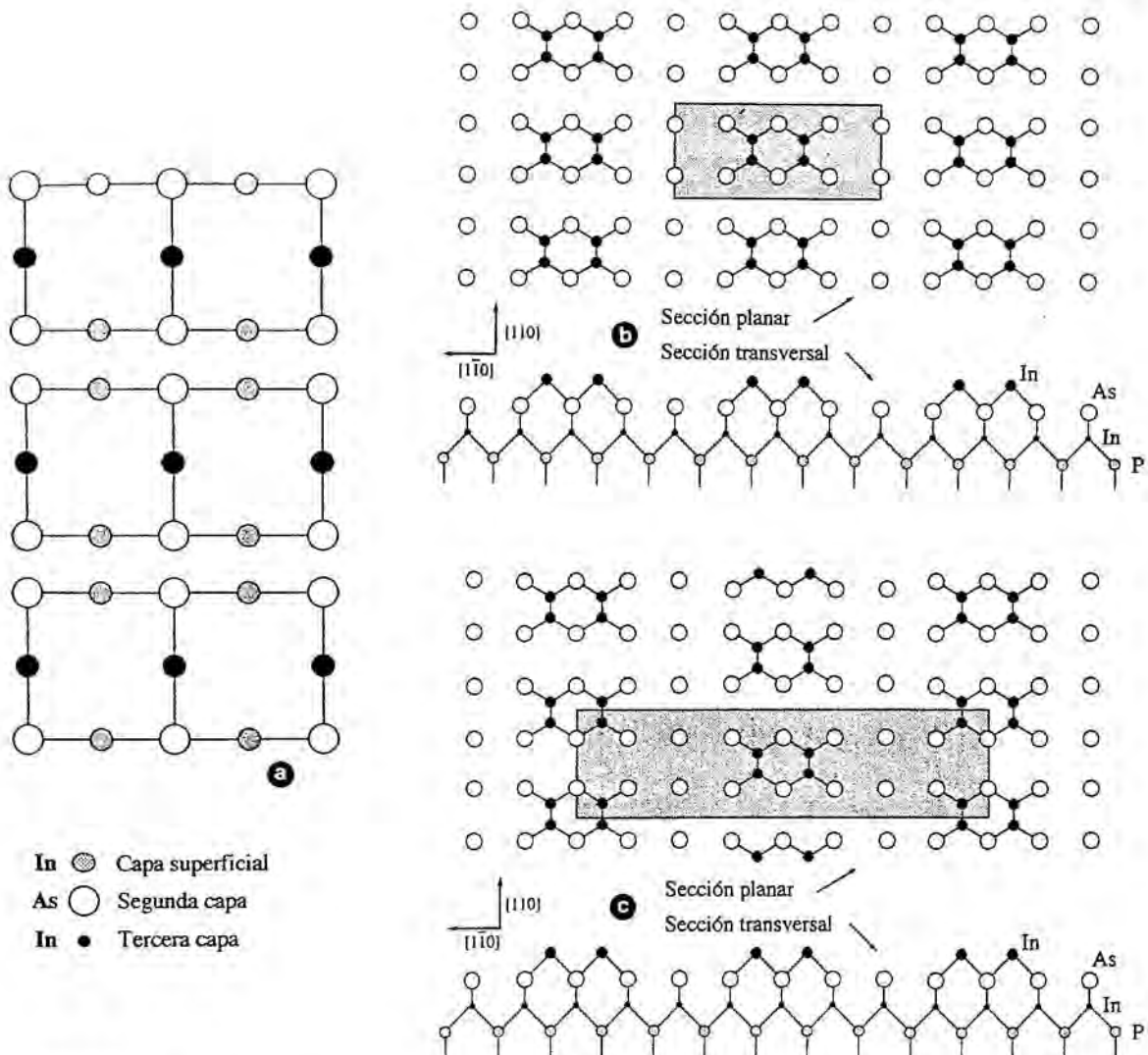


FIG. 3.3. Diagrama representativo de la reconstrucción superficial a) 2×1 , b) 4×2 y c) 8×2 estabilizada en In del InP , con incorporación de una primera monocapa de As .

La modificación de la periodicidad en el espacio real implica una reducción en el espacio recíproco, y la aparición de franjas de orden fraccionario en los diagramas RHEED, correspondiente a la superestructura de la superficie. Si además las posibles reconstrucciones están bien tipificadas y clasificadas, se puede determinar incluso la estequiometría de la capa.

En nuestro caso particular, la superficie del substrato de InP, tras el proceso de limpieza en una atmósfera de sobrepresión de As, presenta distintas configuraciones en función del tipo de estabilización en In²² o As que se tenga³⁰. La figura 3.3 muestra un ejemplo de las reconstrucciones (2x1), (4x2) y (8x2) de la superficie estabilizada en In del InP, mostrando en cada caso la supercelda superficial que da origen a una nueva periodicidad.

3.3 PREPARACIÓN DEL SUBSTRATO DE InP

Antes de iniciar el crecimiento de las estructuras, el sustrato debe someterse a un proceso de preparación para obtener una superficie plana y libre de cualquier elemento contaminante, especialmente de compuestos orgánicos de carbono. Generalmente, se realiza un ataque químico sobre la superficie del InP, que conduce a la formación de un óxido de espesor controlado³¹, que se elimina subsiguientemente mediante desorción por calentamiento dentro de la cámara del MBE, en una atmósfera de sobrepresión de As³². Sin embargo, la facilidad de escisión que presenta el InP, lo convierte en un material extremadamente frágil, a la vez que, la presencia de un elemento tan volátil como el P, limita los procesos térmicos de que puede ser objeto. Todo ello impone un control riguroso del método de limpieza del InP, no sólo para obtener una superficie de crecimiento óptima, sino también para asegurar que no se han inducido defectos o inhomogeneidades en el material.

3.3.1 ATAQUE QUÍMICO DE LA SUPERFICIE DEL SUBSTRATO

La optimización de los tratamientos químicos ha sido realizada por los técnicos de los laboratorios de Cardiff y Creta, sobre sustratos de InP semiaislante (dopados con Fe), crecidos en la dirección (100). Los procesos que han conducido a unas propiedades eléctricas más satisfactorias son los siguientes:

MÉTODO A:

- limpieza en ultrasonidos, con una solución de hidróxido de trimetilamonio durante cinco minutos
- agua destilada
- tres horas en una solución de 2-hidroxi-N,N,N-trimetilamonio
- agua destilada y secado con N_2
- degasación a 300°C antes de ser introducido en la cámara

MÉTODO B:

- limpieza con tricloretileno, acetona y propanol
- agua destilada y secado con N_2
- ataque con H_2SO_4
- ataque con $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
- agua destilada y secado con N_2
- degasación a 250°C durante una hora, antes de introducirlo en la cámara

Tras el ataque químico, se llevó a cabo la desorción del óxido dentro de la cámara de MBE, a una temperatura de 500°C con una sobrepresión de As_4 . En estas condiciones, se obtuvieron valores de movilidad de $8.2 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ y $6.8 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, así como densidades de carga de $9.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para los métodos A y B respectivamente^{33,34}. Sin embargo, las observaciones en TEM de monocapas de InAlAs e InGaAs crecidas sobre los sustratos preparados de esta forma³⁵, mostraron en muchos casos restos de óxido y cierta rugosidad de la interficie, preferentemente tras el segundo método de ataque químico. Estos resultados indujeron una investigación más detallada de la influencia de la temperatura de desorción del óxido (T_b) en la calidad cristalina del material epitaxiado.

3.3.2 OPTIMIZACIÓN DE LA TEMPERATURA DE DESORCIÓN DEL ÓXIDO

a) Introducción

Los análisis se han centrado esencialmente en el crecimiento de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ con $y=0.52$, es decir, con adaptación al sustrato de InP, puesto que este material es el más frecuentemente utilizado como capa tampón en la tecnología de dispositivos HEMT.

El tratamiento térmico para la desorción del óxido es un proceso limitado a un estrecho margen de temperaturas. Por un lado, un calentamiento por debajo de 500°C es insuficiente para la eliminación del óxido, puesto que la intensidad difusa en las oscilaciones RHEED indica la presencia de una capa amorfa. A 500°C, se observa una reconstrucción 2×1 del InP, característica de una superficie (100) del InP estabilizada en As. La desorción del óxido bajo una atmósfera de sobrepresión de As, conduce a la formación de una capa de InAs en la superficie de $\text{InP}^{24,36}$, de espesor mayor a medida que T_b aumenta, debido al intercambio del exceso de átomos de As con los átomos de P que se han evaporado. La limitación del espesor de esta capa (por lo tanto T_b bajas) es esencial puesto que constituye de hecho un material deformado, que puede modificar el modo de crecimiento y deteriorar la estructura cristalina de la epicapa. Se ha observado que el espesor de la capa de InAs es sólo función de la temperatura del sustrato T_b , y no del tiempo que la superficie del InP permanece expuesta a una sobrepresión de As antes del inicio del crecimiento del compuesto ternario³⁴.

Por otro lado, se ha determinado que un calentamiento a temperaturas superiores a 530°C, aumenta la movilidad de los electrones³⁷, pero favorece la nucleación de dislocaciones que se propagan hacia la capa durante la epitaxia³². A esta temperatura, las oscilaciones RHEED muestran una transición hacia una reconstrucción 4×2 del InP. Nuestro análisis se ha limitado pues al estudio comparativo de estos dos valores extremos de temperatura de desorción, con el objetivo de determinar cuál de ellos conduce a una interficie más perfecta entre el InAlAs y el sustrato³⁸.

b) Detalles experimentales

Se han crecido capas de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ de 1.5 a $2\mu\text{m}$ de espesor sobre sustratos $(100)\pm 0.5^\circ$ de InP, cuya superficie se sometió a un desgrase en $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (5:1:1) durante 1 minuto a $40^\circ\text{--}50^\circ\text{C}$, y se limpió con agua desionizada durante 20'. Este tratamiento da lugar a la formación de una capa de óxido de pasivación. Una vez secado con N_2 , el sustrato fue adherido al soporte de Mo, mediante soldadura con In. Los sustratos se calentaron a 500°C ó 530°C para la desorción del óxido. Durante este tratamiento térmico, la célula del As permaneció cerrada, y la presión de la cámara era de 4.5×10^{-7} Torr. Una vez completada la desorción del óxido, se dió entrada al As_4 , manteniendo una presión equivalente de 2.5×10^{-5} Torr. La reducción de la presión de As antes del inicio de la epitaxia se consideró un método adecuado para reducir el espesor de la capa de InAs sobre el InP. Posteriormente se elevó la temperatura del sustrato a la seleccionada para el crecimiento (T_g). Para cada T_h , se estudiaron dos T_g significativas (ver tabla 3.1). La relación de flujos V/III se mantuvo constante a 50 durante todo el crecimiento, que se realizó a una velocidad de $0.85\mu\text{m/h}$.

MUESTRA	T_h ($^\circ\text{C}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)	ρ_{SF} (cm^{-2})	ρ_{TD} (cm^{-2})	FWHM (meV)	PL Intensity
A	500	300	maclas	2.5×10^{10}	—	—
B	500	500	4.3×10^7	4×10^8	33	6×10^3
C	530	480	2.3×10^7	6×10^7	23	4×10^3
D	530	530	—	—	15	7×10^4

TABLA 3.1. Densidad superficial de defectos en función de las temperaturas de crecimiento T_g y de desorción de óxido T_h de las muestras observadas. Las casillas (—) indican que las densidades de defectos están por debajo del límite de sensibilidad de la técnica.

c) Resultados

Las observaciones en TEM^{39} , muestran la existencia de defectos de dos dimensiones, principalmente fallos de apilamiento en los planos $\{111\}$, (SF's, "stacking faults"), limitados por dislocaciones parciales, con vector de Burgers $\mathbf{b} = 1/6 \langle 2\bar{1}1 \rangle$. Se observan también dislocaciones filiformes (TD's, "threading dislocations"), que se propagan a lo largo de la epicapa. Un análisis de sus condiciones de extinción revela que aproximadamente un 90% de ellas presentan vectores de Burgers inclinados respecto del plano de la interficie, mientras que sólo un 10% tienen un \mathbf{b} , contenido en el plano (100). La figura 3.4 correspondiente a una muestra crecida a 500°C y con $T_h=500^\circ\text{C}$, observada en la dirección de crecimiento, ilustra estos dos tipos preferenciales de defectos, cuyas densidades superficiales (ρ_{SF} y ρ_{TD} , respectivamente) se resumen en la tabla 3.1. Los

resultados corresponden a los valores medios determinados sobre una extensión de $250 \mu\text{m}^2$ aproximadamente, con un error experimental del orden del 10%. Las investigaciones en microscopía de alta resolución (HRTEM) ponen de manifiesto que los restos de óxido que permanecen en la superficie del InP tras un tratamiento térmico a $T_h = 500^\circ\text{C}$ (especimen B), constituyen centros de nucleación de defectos de apilamiento que se propagan hacia la superficie del InAlAs a través de toda la capa, por deslizamiento de las dislocaciones parciales por los planos $\{111\}$ (Fig. 3.5a). Además de los restos contaminantes, la irregularidad de la interficie entre el InAlAs y el InP también favorece la aparición de defectos. La figura 3.5b muestra la interficie de otro espécimen B, en una región libre de óxido, en la que se aprecia, sin embargo, una considerable rugosidad, que alcanza un valor de 60\AA en ciertos puntos. Por el contrario, las muestras C (Fig. 3.5c) presentan una interficie mucho más plana.

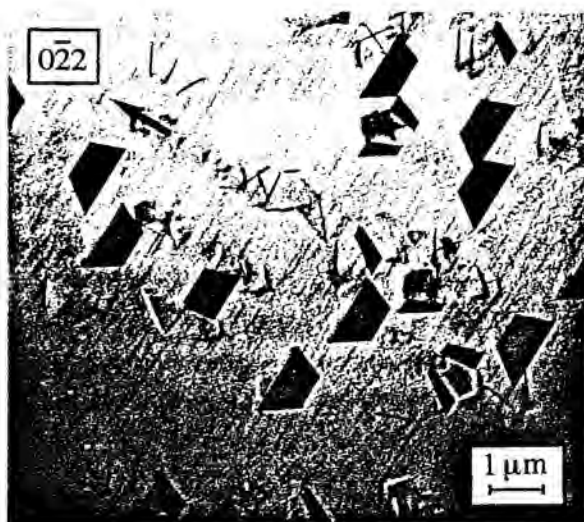


FIG. 3.4. Imagen en el eje de zona $[100]$. $T_g = 500^\circ\text{C}$ y $T_h = 500^\circ\text{C}$. Se observan fallos de apilamiento (SF) y dislocaciones filiformes (TD).

Las caracterizaciones ópticas realizadas sobre estas capas de InAlAs⁴⁰, muestran una completa correlación con los resultados del estudio estructural. Los valores de intensidad máxima y de anchura de pico a media altura (FWHM) de los análisis de fotoluminiscencia se recogen también en la tabla 3.1. En general, se observa una mejora de las propiedades ópticas para temperaturas de desorción T_h más altas, correspondiendo con una disminución de las densidades de defectos en el material.

d) Discusión

Un aumento de la temperatura de desorción hasta 530°C , elimina de forma completa la capa de óxido de pasivación, a la vez que reduce considerablemente la rugosidad de la interficie (Fig. 3.5c). La desorción completa del óxido evita la nucleación de defectos de alta energía en estos centros de deformación localizada.

Por otro lado, la correlación entre la disminución de la rugosidad de la interficie y la disminución de la densidad de defectos (la mitad de defectos bidimensionales y casi un orden de magnitud en el nº de dislocaciones, en la tabla 3.1), muestra que los saltos irregulares en la interficie, modifican la efectividad de incorporación de los átomos al alcanzar la superficie de crecimiento y provocan la aparición de defectos bidimensionales a medida que la epitaxia continúa. El deterioro del frente de crecimiento y la nucleación de defectos tras la temperatura $T_h = 500^\circ\text{C}$, puede explicarse mediante dos fenómenos superpuestos. En primer lugar, Radulescu et al.⁴¹ han mostrado la influencia de la desorientación del sustrato en los coeficientes de incorporación de impurezas en estructuras AlGaAs/GaAs, señalando que éstos son mayores para los enlaces libres con As que para

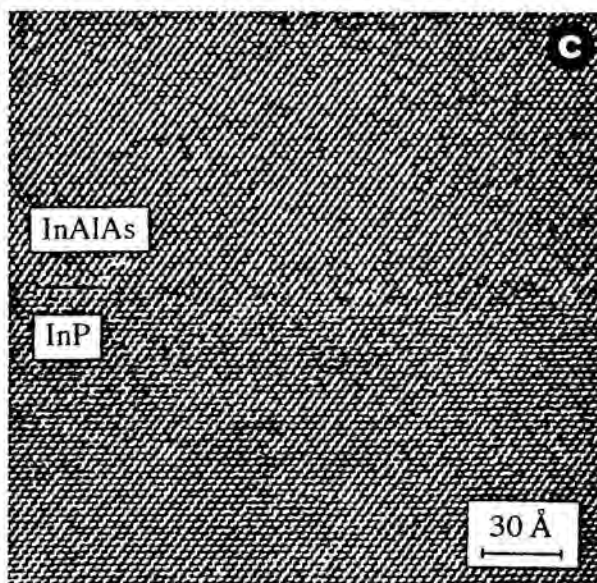
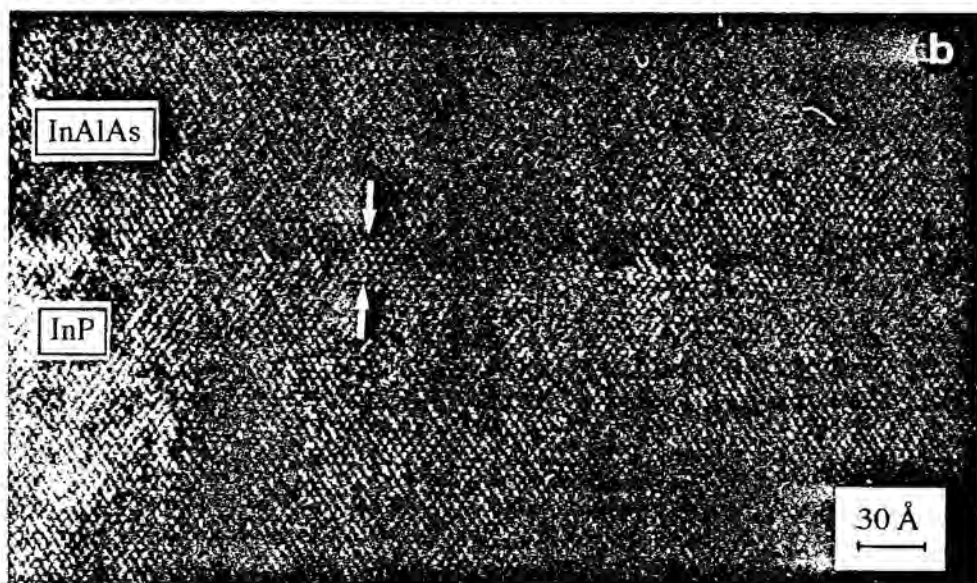
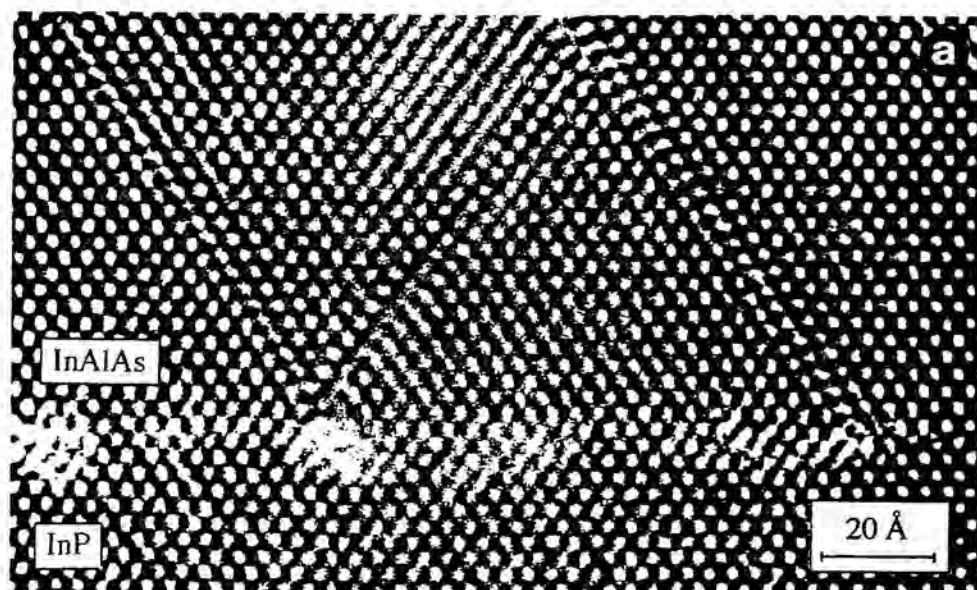


FIG. 3.5. Imágenes de alta resolución en el eje de zona $[0\bar{1}1]$. a) $T_h=500^\circ\text{C}$ y $T_g=500^\circ\text{C}$. Restos de óxido en la interficie. b) $T_h=500^\circ\text{C}$ y $T_g=500^\circ\text{C}$. La rugosidad en la interficie alcanza 60 Å en ciertas regiones. c) $T_h=530^\circ\text{C}$ y $T_g=480^\circ\text{C}$. La calidad de la interficie mejora sensiblemente.

los enlaces con Ga. En nuestro caso, la reconstrucción estabilizada-As a $T_g = 500^\circ\text{C}$ debe presentar también una mayor afinidad para la incorporación de impurezas residuales de la cámara de MBE. En segundo lugar, la capacidad de difusión baja del Al debido a la fuerza del enlace As-Al, no permite su migración hacia sitios preferenciales, aumentando la probabilidad de aparición de vacantes y fallos de apilamiento. Estas vacantes pueden ser ocupadas por el otro elemento del grupo III del compuesto ternario⁴¹ creando agregados interfaciales que actúan como centros de deformación localizada favoreciendo también la nucleación de defectos planares de alta energía. En este sentido, vemos que una reconstrucción 4x2 In-estabilizada de la superficie del InP, previa al inicio del crecimiento del material ternario, es una configuración mucho más adecuada de cara a obtener una interficie de mayor calidad. Hemos de señalar sin embargo, que todo el proceso de desorción se ha llevado a cabo bajo estabilización en As (reconstrucción 2x1), y que éste se dió por finalizado al aparecer de forma instantánea la reconstrucción 4x2. La epitaxia posterior sobre el substrato, se realizó también con sobrepresión de As, para evitar el crecimiento no estequiométrico bajo una atmósfera rica en elementos del grupo III⁴².

Finalmente, es de esperar que una elevación de T_g (muestras D), favorecería además la migración de los átomos permitiendo una cobertura bidimensional monocapa a monocapa y formando por lo tanto una interficie más perfecta y un frente de crecimiento más plano⁴³. A la vista de estos resultados cabe destacar que, en efecto, la temperatura de crecimiento del InAlAs influye notablemente en la configuración final del material. Por un lado, las muestras crecidas a $T_g = 300^\circ\text{C}$, presentan una densidad de defectos enormemente elevada. Por otro lado, se tiene una reducción drástica del nº de defectos entre las muestras C y D sometidas al mismo tratamiento térmico, y con sólo unas decenas de grados de diferencia en su temperatura de crecimiento. De hecho, T_g determina la cinética de la epitaxia puesto que controla la migración de los átomos de Al y la estabilidad del material⁴⁴.

Antes de entrar en el estudio de la influencia de T_g , hemos de puntualizar la necesidad de optimizar otros factores muy interrelacionados, que contribuyen también a la determinación de la morfología final del material epitaxiado, como son las velocidades de crecimiento y los flujos de elementos III y V.

La epitaxia de la mayoría de los compuestos III-V se realiza generalmente bajo una atmósfera de sobrepresión de As. El valor del flujo de As_4 es un parámetro que influye notablemente en la calidad cristalina del material: una insuficiente presión, crea vacantes de As y provoca la segregación de los elementos del grupo III, mientras que una excesiva sobrepresión disminuye la migración de los átomos del grupo III y favorece la incorporación de las impurezas presentes en la fuente de As. La optimización no sólo del flujo de As (P_{As}), sino también de la relación $P_{\text{In}}/P_{\text{Al}}$ para obtener la composición requerida, es una etapa necesaria para asegurar una alta calidad cristalina⁴⁵. Esta investigación ha sido realizada con anterioridad en los laboratorios UWC de Cardiff³⁴, mediante DCXD y Microscopía Óptica, y mediante los análisis de las oscilaciones RHEED realizados en el laboratorio FORTH IESL de Iraklion³³.

e) Conclusiones

Se ha puesto de manifiesto, que la preparación del sustrato es un paso clave para la obtención de un material epitaxiado de alta calidad cristalina. En particular, la temperatura del tratamiento térmico juega un papel determinante en la completa desorción del óxido (por lo tanto en la eliminación de defectos asociados a restos de contaminación) y en la rugosidad de la interficie (por tanto en el modo de crecimiento). La nucleación de defectos tras $T_h=500^\circ\text{C}$ ha sido atribuida a la existencia de restos de óxido o impurezas residuales incorporadas a la superficie estabilizada-As y a la rugosidad de la interficie. Hemos observado una transición de una reconstrucción superficial estabilizada-As a estabilizada-In a $T_h=530^\circ\text{C}$, temperatura que ha resultado suficiente para asegurar la ausencia de defectos estructurales en el InAlAs , asociados al estado de la interficie del InP.

3.4 OPTIMIZACIÓN DE LA TEMPERATURA DE CRECIMIENTO

3.4.1 INTRODUCCIÓN

La temperatura de crecimiento para el InAlAs es un parámetro enormemente crítico debido a la limitada migración de los átomos de Al⁴⁶ y a la inestabilidad del compuesto crecido dentro del gap de miscibilidad⁴⁴. La literatura presenta resultados muy contradictorios con respecto al valor óptimo de T_g . Por un lado se requieren temperaturas altas para aumentar la movilidad de los átomos del grupo III y obtener así un frente de crecimiento perfectamente plano evitando la aparición de defectos en el material. Scott et al.⁴⁷ han mostrado que el rango de $540^\circ\text{C} < T_g < 580^\circ\text{C}$, proporciona interfaces planas y una caracterización de PL muy buena (FWHM=14 meV a 4k), aumentando la rugosidad y deteriorándose las propiedades ópticas y eléctricas fuera de este rango. Sin embargo, Welch et al.⁴⁸ describen una reducción de la dispersión en el espectro de PL cuando T_g aumenta de 495°C a 515°C . Otros autores⁴⁹ han señalado la alta calidad óptica y eléctrica del InAlAs crecido a temperaturas de 350°C a 500°C , resaltando una degradación estructural para $T_g = 400^\circ\text{C}$, debido a la descomposición del material.

Por otro lado, las altas temperaturas favorecen la difusión superficial y por lo tanto inducen la segregación en el compuesto volviéndolo más inestable. Singh et al.⁴⁴, proponen T_g bajas para evitar la formación de agregados en el InAlAs y Brown et al.⁴⁹ señalan que el InAlAs crecido a $T_g = 350^\circ\text{C}$ presenta unas óptimas características ópticas y eléctricas. Por el contrario, Davies et al.⁵⁰ encuentran una calidad óptima para $T_g = 580^\circ\text{C}$. Finalmente, Singh et al.⁴⁴ manifiestan que las condiciones requeridas para el crecimiento del InAlAs, son incompatibles con la técnica de MBE y Praseuth et al.⁵¹ destacan que no se puede obtener realmente $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ de alta calidad cristalina debido a la intrínseca alta concentración de Al en este compuesto.

Si se considera además que el material forma parte de un dispositivo, la influencia de T_g adquiere aún mayor importancia. Se ha observado que capas tampón de InAlAs crecidas a $T_g = 150^\circ\text{C}$, mejoran las características de los transistores HEMT de InGaAs/InAlAs debido a que actúan como trampa de portadores. Sin embargo, Claverie et al.⁵² han mostrado que si ello es debido a la presencia de una alta densidad de defectos, estas capas no pueden utilizarse para la configuración de dispositivos electrónicos realmente eficaces.

A partir de los resultados obtenidos en el apartado 3.3.2, consideramos que algunas de las anteriores contradicciones podrían explicarse teniendo en cuenta las posibles diferencias entre los métodos de preparación del sustrato de InP en las distintas experiencias, ya que hemos visto que la temperatura de desorción del óxido afecta esencialmente a la morfología del frente de crecimiento y por lo tanto a la calidad del InAlAs, incluso independientemente de T_g . Una vez optimizado el tratamiento térmico del sustrato, nos disponemos pues, a estudiar de forma exhaustiva la calidad cristalina del material en función de su temperatura de crecimiento.

3.4.2 DETALLES EXPERIMENTALES

Análisis realizados mediante caracterización eléctrica y óptica de InAlAs crecido en el rango de temperaturas entre $100\text{--}250^\circ\text{C}$ ⁵³, han mostrado que la resistividad del material es prácticamente constante en todo el rango, pero que la respuesta de PL depende fuertemente de T_g . Asimismo, mediante SIMS ("Secondary Ion Mass Spectrometry") y XRD ("X-Ray Diffraction")⁵³, se ha observado un exceso de As en la capa epitaxiada, que provoca un estado deformado en el material. Por otro lado, temperaturas mayores de 600°C provocan una deficiencia de In debido a la reducción de su coeficiente de incorporación (α_{In})⁵⁴, aunque recientes experiencias⁵⁵ sugieren que el crecimiento puede realizarse incluso a 600°C con un incremento del flujo de In para compensar la pérdida. Nuestro estudio, cubre el rango de temperaturas T_g entre 300°C y 590°C (ver tabla 3.2).

Nº	T_g ($^\circ\text{C}$)	$\rho_{\text{SF}} (\text{cm}^{-2})$ $g=022$	$\rho_{\text{SF}} (\text{cm}^{-2})$ $g=02\bar{2}$	X_{SF}	$\rho_{\text{TD}} (\text{cm}^{-2})$ $g=022$	$\rho_{\text{TD}} (\text{cm}^{-2})$ $g=02\bar{2}$	X_{TD}
A	300	—	maclas	—	$>10^{10}$	—	—
B	440	3.2×10^7	3.3×10^7	3.07	5.4×10^8	6.3×10^8	15.4
C	480	9.5×10^6	2.0×10^7	69.4	6.0×10^7	2.8×10^7	72.7
D	490	9.1×10^6	2.2×10^7	83.0	5.7×10^7	5.9×10^7	3.4
E	530	2.3×10^6	6.3×10^6	93.0	1.0×10^7	1.8×10^7	52.9
F	530 (*)	—	—	—	—	—	—
G	550	4.6×10^6	7.8×10^6	51.6	2.4×10^7	2.5×10^7	4.1
H	570	1.5×10^7	1.4×10^7	6.9	1.4×10^8	1.1×10^8	24
I	590	7.1×10^7	7.4×10^7	4.1	7.4×10^7	1.3×10^8	47.8

TABLA 3.2. Densidad de fallos de apilamiento (ρ_{SF}) y de dislocaciones filiformes (ρ_{TD}) en función de la temperatura de crecimiento T_g , para las dos reflexiones $g=022$ y $g=02\bar{2}$ del eje de zona [100]. Las casillas (—) de la muestra A, indican que no se han podido realizar medidas debido a la enorme densidad de defectos; las de la muestra F, indican que las densidades están por debajo del límite de sensibilidad de la técnica. El asterisco indica que se trabajó con la célula de As abierta, y por lo tanto con un flujo directo de As sobre el espécimen.

Se han crecido capas de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, de espesor entre $1.0\text{--}1.2 \mu\text{m}$, dopadas con Si con una concentración de $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, sobre sustratos de InP en la dirección (100). La capa de óxido de pasivación sobre la superficie del InP , tras el tratamiento químico de limpieza, se eliminó en la cámara del sistema MBE, calentando el sustrato a $T_h=530^\circ\text{C}$, bajo una presión de As de 4.5×10^{-7} Torr. Durante el proceso de epitaxia, la determinación exacta de la temperatura del sustrato constituye un punto extraordinariamente delicado, aunque esencial para asegurar la validez de las conclusiones sobre las caracterizaciones del material. La rotación del sustrato para homogeneizar el

crecimiento, dificulta la conexión del mismo a termopares, por lo que al no existir un contacto directo, la lectura de T_g se ve modificada por los efectos del calentador del sustrato, de su soporte e incluso de los hornos de las células de emisión, cuando éstos se abren o se cierran⁵⁶. La posición del termopar dentro de la cámara, también puede variar la lectura final. A altas temperaturas además, la radiación del sustrato y del soporte contribuye aún más a la modificación del valor real. Lee et al.⁵⁷ sugieren que las variaciones de la anchura de la banda prohibida y del índice de refracción del material con la temperatura, determinados mediante Espectroscopía Óptica, proporcionan un valor mucho más exacto de T_g . En nuestro caso, el proceso de desorción bajo flujo de As_4 presenta un cambio a reconstrucción 4×2 del InP a la temperatura de $530^\circ C$, por lo que este valor se utilizó para calibrar las medidas de la temperatura del sustrato para todas las experiencias⁵⁸. Justo antes de iniciar la epitaxia del InAlAs, el flujo de As_4 se incrementó hasta obtener una relación de presiones $P_V/P_{III}=25$. Para temperaturas de crecimiento mayores que $530^\circ C$, también se aumentó P_{As} para mantener siempre la estabilización en As.

3.4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS DE $In_{0.52}Al_{0.48}As$ EN FUNCIÓN DE T_g

a) Defectos estructurales observados en TEM

La característica más generalizada para todas las muestras observadas, es la presencia de fallos de apilamiento y dislocaciones filiformes en la capa epitaxiada, variando en número en función de la temperatura de crecimiento^{59,60}. La tabla 3.2 resume los valores medios de las densidades de estos defectos, medidas sobre micrografías tomadas utilizando las reflexiones utilizadas $g=022$ y $g=02\bar{2}$. Los esquemas de la figura 3.6 muestran la nomenclatura que utilizaremos durante toda la exposición para los planos $\{111\}$ y sus direcciones ortogonales, en las dos orientaciones de observación XTEM.

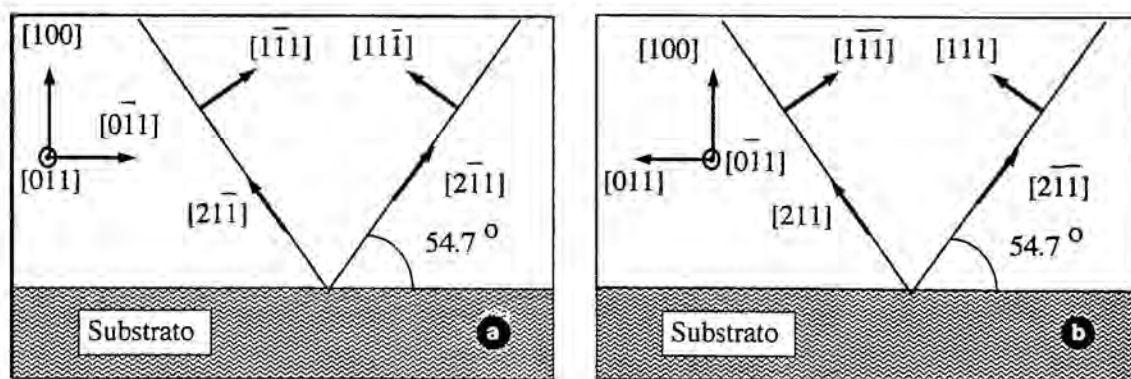


FIG. 3.6. Nomenclatura de la familia de planos $\{111\}$ en las direcciones de observación a) $[011]$ y b) $[01\bar{1}]$.

Las imágenes de la figura 3.7 corresponden a la muestra A, crecida a una temperatura de 300°C . Las observaciones realizadas en visión planar en el eje de zona [100], muestran una morfología muy diferente según el vector g . En condiciones de campo claro (BF, "bright field") con $g=\bar{0}22$ (Fig. 3.7a), observamos una gran densidad de maclas cuyas variaciones de contraste imposibilitan incluso la identificación de sus fronteras. La desorientación de los cristales maclados se pone de manifiesto en las reflexiones satélite encontradas en su diagrama de difracción (recuadro interior de la figura 3.7a). Cuando la observación se lleva a cabo con la reflexión equivalente $g=022$, la estructura de la muestra cambia totalmente, y se tiene entonces una densidad de dislocaciones filiformes del orden de 10^{10} cm^{-2} (Fig. 3.7b), que resultaban enmascaradas para $g=\bar{0}22$ por el contraste asociado a las maclas.

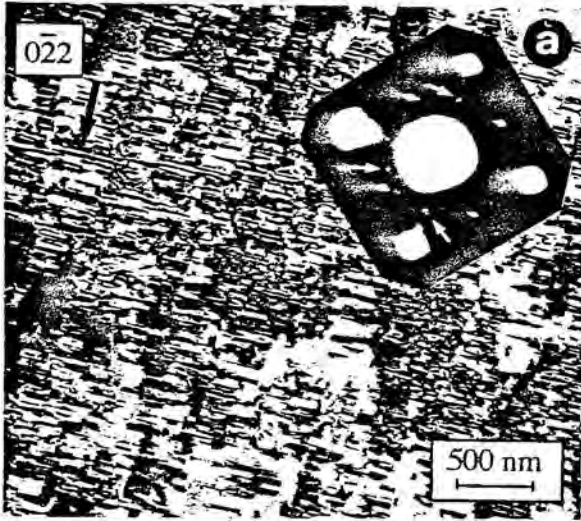


FIG. 3.7a. Asimetría de los defectos en visión planar, de la muestra A crecida a $T_g=300^\circ\text{C}$. Se observan franjas de interferencia y reflexiones satélite en el diagrama de difracción, asociados a micromaclas.

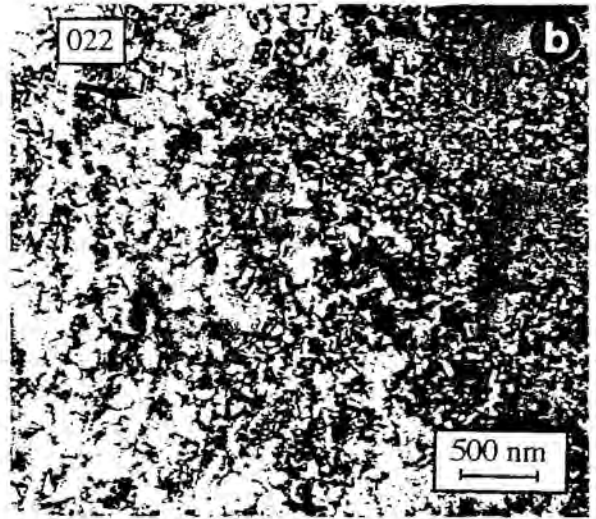


FIG. 3.7b. Utilizando la reflexión $g=022$ las dislocaciones filiformes adquieren un contraste fuerte.

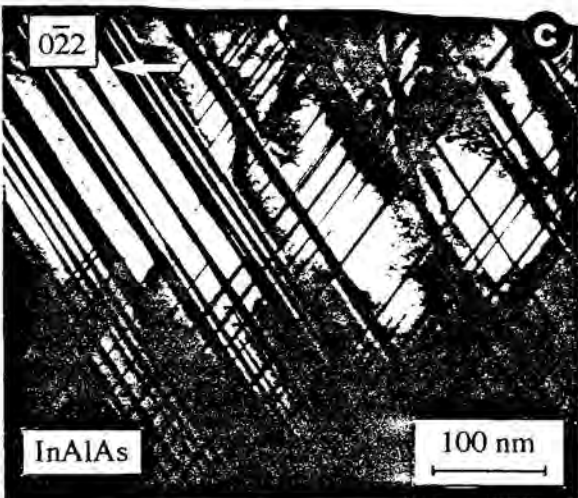


FIG. 3.8a. Asimetría en XTEM de la muestra crecida a $T_g=300^\circ\text{C}$. a) La sección transversal [011] muestra la existencia de micromaclas en los planos $\{1\bar{1}1\}$.

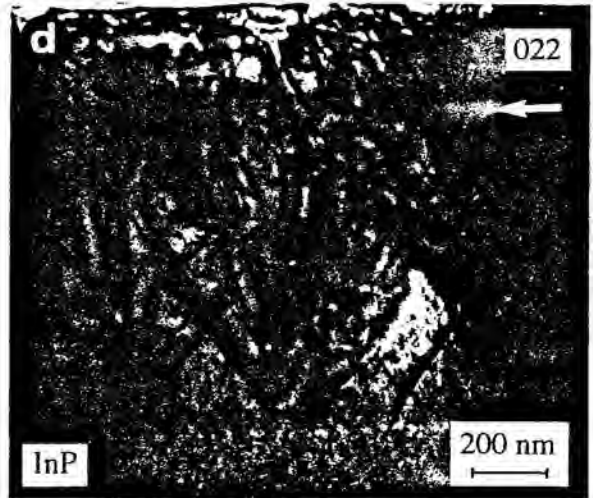


FIG. 3.8b. La imagen XTEM $[0\bar{1}1]$, muestra una gran densidad de dislocaciones filiformes, pero muy pocos defectos de apilamiento en los otros dos planos $\{1\bar{1}1\}$.

Es evidente que la capa de InAlAs crecida a esta baja temperatura presenta una clara anisotropía en su morfología según las direcciones cristalográficas $[011]$ y $[0\bar{1}1]$. Para corroborar estos resultados se analizó el material en sección transversal, en estas dos direcciones. Las imágenes tomadas en el eje de zona $[011]$, confirman la presencia de micromaclas en los planos $\{1\bar{1}1\}$, muy próximas entre sí (Fig. 3.8a). Las imágenes HRTEM de estos defectos revelan unas dimensiones pequeñas, abarcando solamente de 2 a 6 planos atómicos. También se observan fallos de apilamiento. Para el eje de zona $[0\bar{1}1]$, los defectos asociados a los planos $\{1\bar{1}1\}$ no son visibles mientras que las dislocaciones filiformes se manifiestan con un fuerte contraste (Fig. 3.8b). En esta misma imagen podemos destacar que los fallos de apilamiento y las maclas en los planos $\{1\bar{1}1\}$, son mucho menos numerosos, que en $\{1\bar{1}1\}$ ilustrando nuevamente la anisotropía.

A medida que la temperatura de crecimiento aumenta, dentro del rango 300°C – 530°C las densidades de defectos se reducen, y los defectos más frecuentes son dislocaciones filiformes (TD) y defectos de apilamiento simples (SF). Las imágenes de la figura 3.9 ilustran la reducción de ρ_{SF} y ρ_{TD} cuando T_g aumenta, hasta llegar al valor $T_g=530^{\circ}\text{C}$ de la muestra E (Fig. 3.9c), que presenta una morfología óptima, con una densidad de defectos fuera del límite de sensibilidad de medida en TEM.

Las densidades superficiales no evolucionan de forma monótona hacia valores menores, sino que alcanzan un mínimo a $T_g=530^{\circ}\text{C}$, a partir del cual van aumentando paulatinamente para $530^{\circ}\text{C} < T_g < 590^{\circ}\text{C}$. La variación de los defectos en función de la temperatura de crecimiento en todo el rango analizado puede observarse de una forma más

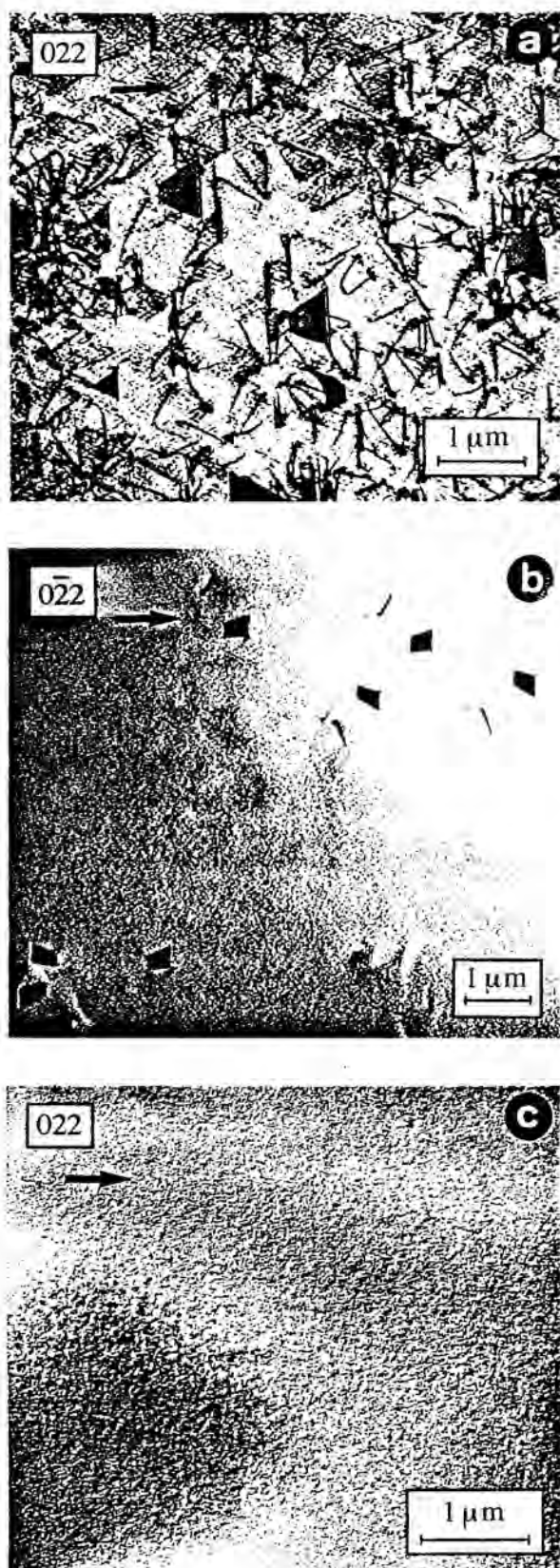


FIG. 3.9. Evolución de los defectos con la temperatura de crecimiento. a) $T_g=440^{\circ}\text{C}$. b) $T_g=480^{\circ}\text{C}$. c) $T_g=530^{\circ}\text{C}$.

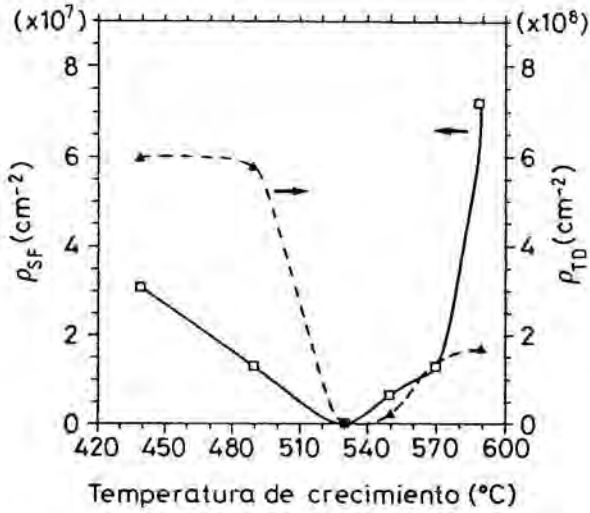


FIG. 3.10. Evolución de la densidad de dislocaciones filiformes (ρ_{TD}) y fallos de apilamiento (ρ_{SF}) en función de la temperatura de crecimiento T_g .

clara en la gráfica de la figura 3.10, donde se han representado los valores medios de ρ_{SF} y ρ_{TD} , sin distinción de las condiciones de observación.

La anisotropía entre las reflexiones $g=022$ y $g=02\bar{2}$ se manifiesta por un valor de ρ_{SF} mayor en los planos $\{1\bar{1}1\}$ que en los planos $\{11\bar{1}\}$ (tabla 3.2). Lo contrario ocurre para las dislocaciones filiformes que presentan en general $\rho_{022} > \rho_{02\bar{2}}$. Con el objeto de clarificar la importancia de esta anisotropía, hemos definido el parámetro X como la relación entre la diferencia de densidades para $g=022$ y $g=02\bar{2}$, y el valor medio $(\rho_{022} + \rho_{02\bar{2}})/2$ (de forma similar al parámetro A propuesto por Kavanagh et

al.⁶¹). Teniendo en cuenta el error cometido en la medida de las densidades de defectos (10-15%), consideramos que los valores de X son realmente significativos si son mayores que 20%. Los X menores, aunque no pueden ser tomados como valor numérico absoluto, indican que, en cualquier caso, no se ha podido detectar una clara asimetría. A partir de los resultados de X resumidos en la tabla 3.2, vemos que la asimetría es mucho más evidente para los defectos de apilamiento que para las dislocaciones filiformes. Curiosamente, si exceptuamos la temperatura de crecimiento más baja (muestra A), existe una relación inversa entre los valores medios de ρ_{SF} y X (Fig. 3.11), observándose más claramente la asimetría cuanto menor es el número de defectos de apilamiento. Finalmente se tiene un máximo de anisotropía cuando mejor es la calidad de la capa de InAlAs (crecimiento a $T_g=530^\circ\text{C}$).

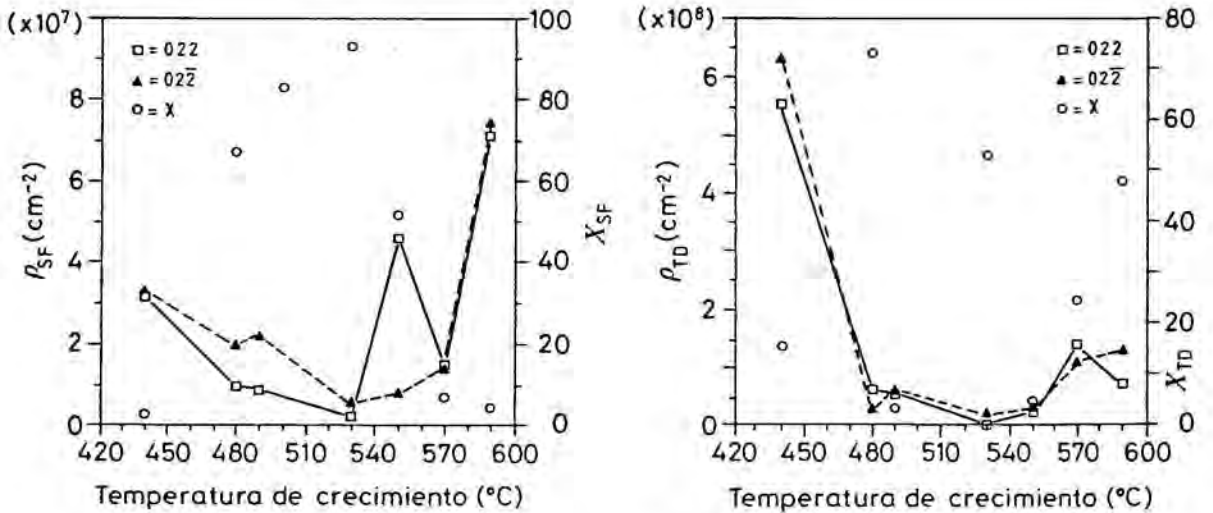


FIG. 3.11. Asimetría X de las densidades de defectos ρ_{SF} y ρ_{TD} entre las dos direcciones a) $[011]$ ($g=022$) y b) $[01\bar{1}]$ $g=02\bar{2}$.

b) Caracterización óptica y eléctrica

Los análisis de fotoluminiscencia a 4K de estas muestras de InAlAs (Fig. 3.12), realizados en el laboratorio FORTH IESL de Creta⁵⁸, muestran claramente que los valores mínimos de densidad de defectos se traducen en una intensidad máxima del pico de PL y en una mínima dispersión a media altura.

La caracterización eléctrica de estas capas concluye también en una optimización de los valores de movilidad Hall (Fig. 3.13a) para $T_g = 530^\circ\text{C}$. El deterioro de las movilidades para densidades de defectos altas, es mucho más notable en las mediciones realizadas a 77 K, para las que la contribución de los fonones a la dispersión ha sido minimizada. La figura 3.13b, presenta una mayor estabilidad de la concentración de portadores justo en el entorno de $T_g = 530^\circ$, mostrando que las impurezas donadoras de Si están completamente activadas.

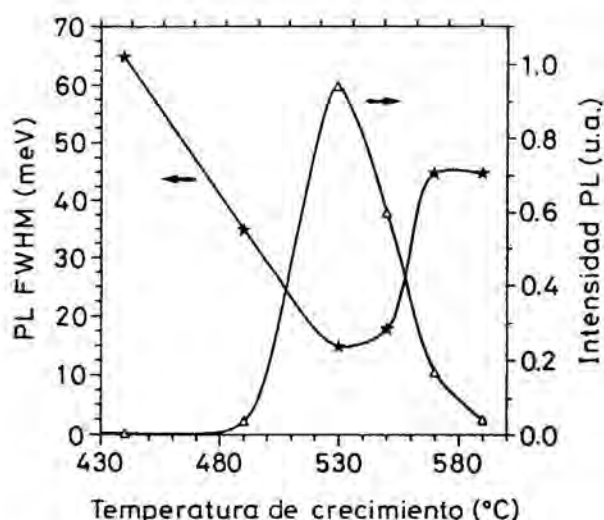


FIG. 3.12. Intensidad de PL y FWHM determinadas a 4K, en función de la temperatura de crecimiento del InAlAs.

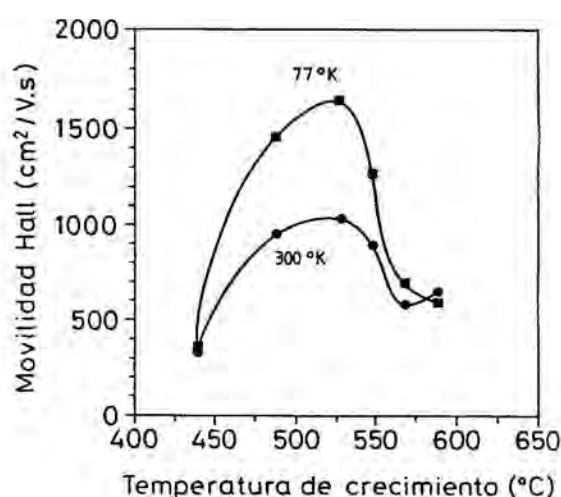


FIG. 3.13a. Movilidad Hall de las muestras de InAlAs (dopadas con $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ de Si) en función de la temperatura de crecimiento T_g .

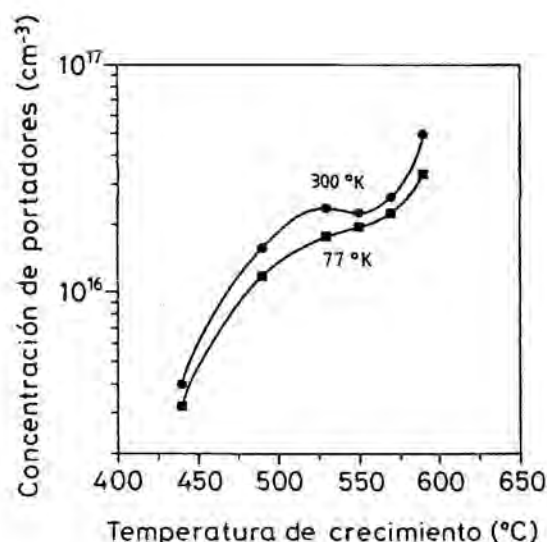


FIG. 3.13b. Concentración de portadores en función de la temperatura de crecimiento del InAlAs.

Como resumen tras este primer análisis de las muestras de InAlAs , podemos destacar los siguientes puntos:

- * Densidad de defectos muy alta para temperaturas bajas de crecimiento:
 - Micromaclas extendidas por toda la capa de InAlAs .
 - Densidad de dislocaciones de hasta 10^{10} cm^{-2} .
- * Anisotropía entre las direcciones $[011]$ y $[0\bar{1}1]$.
- * Disminución de las densidades de defectos para $300^\circ\text{C} < T_g < 530^\circ$, mínimos valores de ρ para $T_g = 530^\circ\text{C}$ y nuevo incremento de ρ para $T_g > 530^\circ\text{C}$.
- * La influencia de la temperatura de crecimiento en el aumento del número de defectos y el deterioro de las características ópticas y eléctricas es mucho más pronunciada para $T_g > 530^\circ\text{C}$.

3.4.4 DISCUSIÓN

a) Densidad de defectos en el rango $300^\circ\text{C} < T_g < 530^\circ\text{C}$

Algunos autores⁶² han mostrado que los defectos bidimensionales en las capas epitaxiadas de compuestos ternarios y cuaternarios de InGaAsP , suelen estar asociados a restos de contaminación en la interficie entre capa y sustrato, que activan el deslizamiento de dislocaciones en las familias de planos $\{111\}$. Praseuth et al.⁵¹ han observado gran densidad de defectos de apilamiento y dislocaciones filiformes ($\approx 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$), en capas de InAlAs crecidas a 520°C , y también consideran que se originan en núcleos de Al asociados a contaminantes como C o CO en las primeras etapas de crecimiento. En nuestro caso, las experiencias previas realizadas para optimizar el tratamiento de limpieza de las superficie del sustrato reduce la probabilidad de encontrar estas impurezas. Para corroborar esta hipótesis, se han observado todas las muestras en sección transversal. Como ejemplo, mostramos la figura 3.14, correspondiente a una muestra crecida a 440°C , con valores medios $\rho_{\text{SF}} = 3.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ y $\rho_{\text{TD}} = 5.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, para cuatro condiciones g de observación distintas⁶³. En estas imágenes cabe destacar en primer lugar, que no se observan restos de óxido ni precipitados sobre el InP , mostrando que la formación de defectos bidimensionales extendidos, no depende solamente del estado de la superficie del sustrato previo a la epitaxia, sino también de T_g directamente. En segundo lugar, vemos que no todas las dislocaciones se originan en la interficie, por lo que no se deben a restos de contaminación sobre el InP . La figura 3.14e, es un esquema de la posible localización de los defectos observados en estas imágenes.

a1. Temperatura muy baja $T_g=300^\circ$: Para la temperatura extrema de $T_g=300^\circ\text{C}$, consideramos que la aparición de defectos en el InAlAs es debida a la limitación cinética de la epitaxia a temperaturas bajas de crecimiento. La baja movilidad superficial de los átomos del grupo III, especialmente del Al^{44} impide la difusión hacia localizaciones preferenciales, conduciendo a un frente de crecimiento rugoso⁶⁴ (Fig. 3.15), con incorporación de átomos en más de una monocapa simultáneamente, tal como muestran las simulaciones MonteCarlo de Singh et al.⁴⁴ sobre crecimiento de $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$. Este crecimiento inhomogéneo activa la formación de vacantes de Al que favorecen los fallos de apilamiento, conduciendo a una estructura de micromaclas como la observada y dislocaciones filiformes que pueden alcanzar la superficie de la capa mediante deslizamiento en los planos $\{111\}$. De hecho, Ernst et al.⁶⁵ sugirió un mecanismo semejante de formación de SF en los bordes de islas cuando el crecimiento no es sólo rugoso sino propiamente tridimensional.

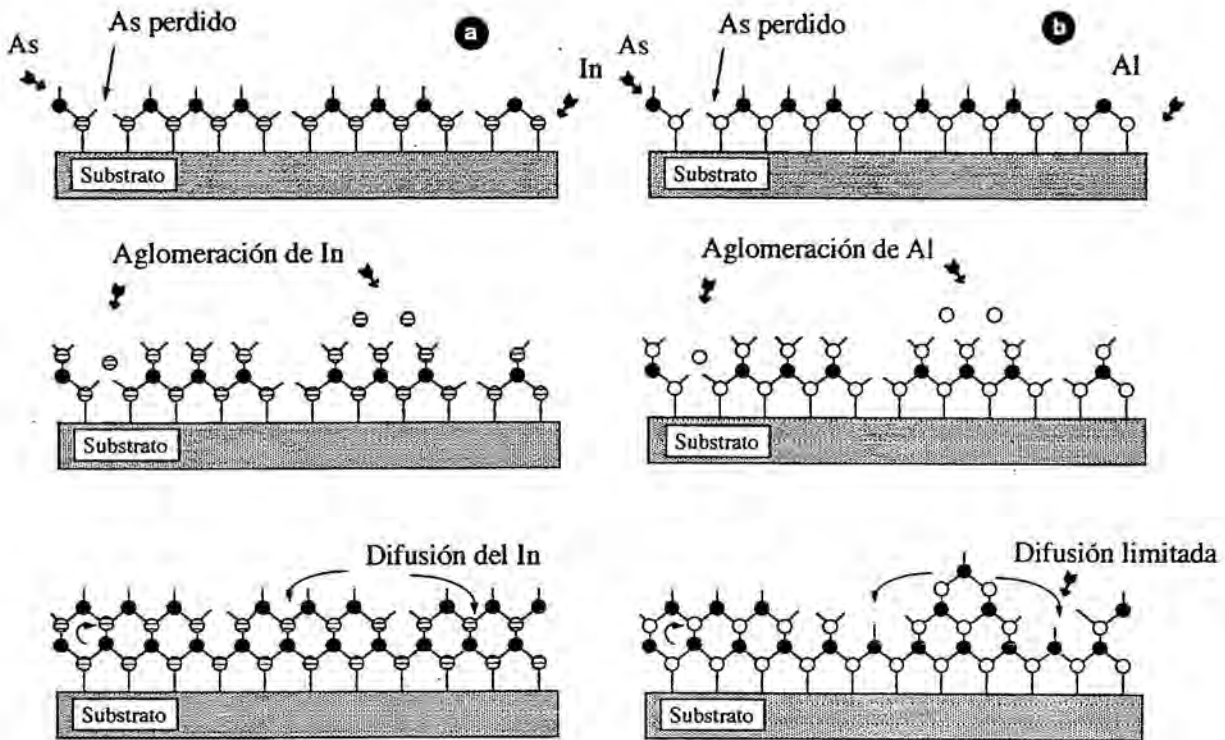


FIG. 3.15. Frente de crecimiento rugoso provocado por la baja movilidad del Al. a) Tras la reconstrucción superficial, se producen vacantes de As, formándose aglomeraciones de In. La difusión de este elemento permite restablecer el crecimiento bidimensional. b) La baja movilidad del Al, impide su difusión hacia localizaciones preferenciales y se desarrolla un frente de crecimiento rugoso.

Algunos autores⁶⁶ han puesto de manifiesto que una estructura de micromaclas puede ser originada durante el proceso de enfriamiento desde el valor de T_g a la temperatura ambiente⁶⁷, si los materiales del sistema presentan muy distintos coeficientes de expansión térmica. Este es el caso

de GaAs/Si, con una desadaptación adicional del 0.22% debido a este efecto térmico a $T_g = 550^\circ\text{C}$. En otros sistemas como GaAs/GaP (0.05% a esta misma T_g), los defectos asociados a la desadaptación térmica son mucho menos significativos que los debidos a la relajación de la deformación por desadaptación del parámetro de malla. En nuestro caso, los coeficientes de dilatación son de $5.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el InAlAs y de $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el InP⁶⁸, introduciendo una desadaptación adicional a la temperatura de crecimiento de 300°C del 0.04%. Teniendo en cuenta que no deben existir defectos como consecuencia de una relajación de los esfuerzos por diferencias de parámetro de malla entre capa y sustrato a temperatura ambiente, podría suceder que la contribución de la desadaptación térmica fuera realmente significativa a la hora de explicar la formación de defectos a 300°C . Sin embargo, la ausencia de esta estructura maclada para las temperaturas de crecimiento $> 300^\circ\text{C}$, para las cuales este efecto debería ser más evidente, corrobora la hipótesis de la limitación cinética como causa fundamental de los defectos.

a2. $T_g > 440^\circ\text{C}$: A partir de $T_g = 440^\circ\text{C}$, ya no se observan micromaclas en la epicapa, sino defectos de apilamiento simples, y dislocaciones filiformes (Fig. 3.9). Esto muestra que una variación de tan solo unos pocos grados en la temperatura de crecimiento es suficiente para permitir la difusión de los átomos hasta posiciones que no modifican la secuencia regular de empaquetamiento, disminuyendo la probabilidad de formación de maclas y las densidades de defectos en general.

El hecho de que en todo el rango $440^\circ\text{C} < T_g < 530^\circ\text{C}$, la mayor parte de SF, se originen en la interficie, sugiere que, además de la limitación cinética del proceso, que conduciría a su nucleación en cualquier punto de la capa de InAlAs como ocurre para las dislocaciones filiformes (Fig. 3.14), existe algún otro factor que determina no sólo la formación de este tipo de defectos bidimensionales preferentemente, sino también su localización precisa en la interficie. Nuestra discusión se centrará en la respuesta a estas dos cuestiones. Vamos a intentar exponer con claridad un posible mecanismo de formación de SF.

- * Las dislocaciones perfectas de 60° tienden a disociarse en dislocaciones parciales, de menor vector de Burgers, para disminuir su energía, ya que ésta es proporcional al cuadrado de b . Además, su disociación facilita también su movilidad puesto que se amplía la extensión del núcleo de la dislocación, y las fuerzas de fricción resultan menores⁶⁹. La disociación de una dislocación mixta de 60° origina dos dislocaciones parciales imperfectas de 90° y 30° , que a su vez dan lugar a la aparición de un fallo de apilamiento extendido si se mantienen disociadas (Fig. 3.16). Asumiendo que esta es la causa de los SF, ¿por qué sólo nuclean en la interficie?
- * En nuestro caso, hemos comentado que el proceso de preparación del sustrato de InP en una atmósfera de sobrepresión de As provoca la formación de una capa de InAs sobre el InP. Esta capa, al tener un parámetro de malla mayor que el del $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, puede inducir una deformación por tensión en las primeras monocapas de InAlAs, si el crecimiento del InAs no es perfectamente coherente, circunstancia que se favorecerá a mayores T_g (mayor grosor, por tanto, de la capa de InAs). Según el modelo de Marée et al.⁶⁹, en un campo de

esfuerzos de tensión, la primera parcial que se crea es la de 90° , seguida de la de 30° . Teniendo en cuenta la configuración de los planos $\{111\}$ y la distribución de esfuerzos en el sistema zinc blenda (Fig. 3.16), sobre esta parcial de 90° actúa una fuerza mayor que sobre la de 30° , y por lo tanto se favorece la separación de las parciales originando un fallo de apilamiento entre ellas.

- * No obstante, ¿existe realmente este campo de fuerzas en la interficie?, ¿hasta qué punto podemos considerar válida la idea de que la presencia de una capa relativamente delgada de InAs puede inducir una deformación por tensión en el InAlAs ? Intuitivamente, parece una afirmación razonable, teniendo en cuenta la desadaptación de parámetro de malla entre los dos materiales ($f=3.23\%$). Por otro lado, basándonos en la diferencia de espesor entre la capa de InAs y de InAlAs , parecería una idea absurda. Esta última consideración es sin embargo errónea, puesto que debemos situarnos en el instante inicial de la epitaxia del InAlAs , durante el cual los espesores son perfectamente comparables. Finalmente, hemos encontrado otra confirmación de la existencia de este estado tensado en el InAlAs , en los trabajos recientes de Gianini et al.⁷⁰ en cuyos programas de simulación de HRXRD ("High resolution X-Ray Diffraction") es necesario introducir la presencia de una capa de InAs de 5 Å de espesor, y 50 nm de una intercapa $\text{Al}_{0.473}\text{In}_{0.527}\text{As}$ (parámetro menor que el del InAs) para ajustar los resultados experimentales de HRXRD en el crecimiento de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ sobre sustratos de InP .

En vista de éstas consideraciones, podemos concluir que los defectos planares observados, tienen su origen en la disociación de las dislocaciones de 60° (*) que se hayan formado en la interficie⁷¹. Una vez establecido el origen de los SF's, veamos qué posibles efectos puede tener el incremento de la temperatura de crecimiento. A medida que se aumenta T_g , se reduce la formación de dislocaciones tanto en la interficie como fuera de ella, como consecuencia de una activación cinemática de la difusión superficial, y por lo tanto se reduce el número total de defectos en el InAlAs . Un incremento de T_g , disminuye además las barreras de fricción al movimiento de las dislocaciones y favorece su aniquilación. Este hecho contribuiría también a la reducción de las densidades de defectos observadas cuando T_g crece. Es posible incluso que T_g más altas, tengan un efecto de recocido en la epicapa, eliminando algunos de los defectos inicialmente creados⁶⁵.

Podríamos comentar ahora un último punto. En la tabla 3.2 observamos que el orden de magnitud de ρ_{SF} y ρ_{TD} se iguala a medida que T_g crece. Esto nos indica que la proporción de SF con respecto al n° total de defectos es mayor a temperaturas más altas. Consecuentemente, deducimos que la disociación de las dislocaciones de 60° es un fenómeno activado térmicamente, es decir, que existe una barrera energética para la disociación, que será más fácil de superar a valores de T_g más altos.

* Las dislocaciones mixtas ($b \cdot u = 60^\circ$, donde u es la línea de la dislocación) son mucho más frecuentes en sistemas deformados, debido a que las dislocaciones perfectas de 90° tienen mayor energía y las de 0° no pueden adaptar deformaciones en z .

El comportamiento óptico y eléctrico del material se ve notablemente afectado por los defectos existentes. Por lo tanto es importante tener en cuenta que valores de FWHM por encima de 15 meV o reducciones drásticas de la intensidad PL, pueden no estar exclusivamente asociados a segregación en el InAlAs, como había sido mostrado por modelos teóricos⁴⁴ y resultados experimentales⁵¹, sino indicar la presencia de defectos bidimensionales. Una caracterización por microscopía electrónica de transmisión resulta pues, esencial para realizar una correcta interpretación de los análisis de PL y de las mediciones eléctricas. Finalmente hemos de destacar que las capas crecidas en el rango de bajas temperaturas ($300^{\circ}\text{C} < T_g < 530^{\circ}\text{C}$), no presentan evidencias de inhomogeneidades de composición provocadas por inestabilización del compuesto de InAlAs, en contradicción con otros resultados experimentales^{49,72} que asocian la degradación de las propiedades ópticas del material crecido a 400°C a una descomposición del InAlAs a esta T_g .

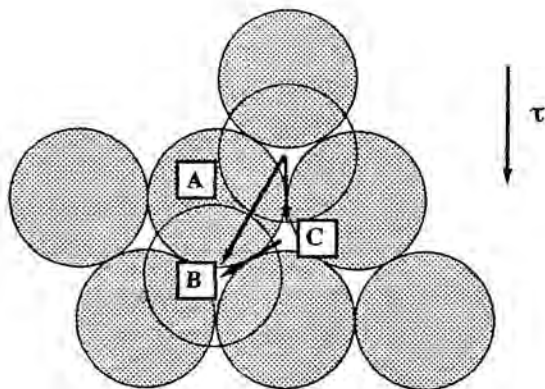


FIG. 3.16. Esquema de la formación de dislocaciones parciales de 90° (A-C) y 30° (C-B), a partir de una dislocación de 60° (A-B), en un sistema fcc sometido a tensión τ . El sentido del esfuerzo y las direcciones de las flechas se invierten en un campo de compresión.

b) Anisotropía entre las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$

La existencia de una asimetría entre las dos direcciones cristalográficas $[011]$ y $[01\bar{1}]$ en los sistemas zinc-blenda ha sido ampliamente ilustrada mediante distintas técnicas de caracterización para una gran variedad de compuestos. Los análisis de catodoluminiscencia de Fitzgerald et al.⁷³ han revelado una morfología superficial asimétrica de líneas no radiativas correspondientes a una distribución asimétrica de dislocaciones entre las direcciones $\langle 011 \rangle$, en la interficie entre InGaAs y GaAs. Mediante DXD, TEM, microscopía Óptica (MO) y MEIB ("Medium energy ion blocking"), Kavanagh et al.⁶¹, han presentado la dependencia de esta asimetría con la desadaptación entre $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ y con el grosor de la capa epitaxiada, mostrando que para capas delgadas relajadas, las dislocaciones aparecen en la interficie de forma preferente en una única dirección, mientras que a espesores grandes, se tiene una red ortogonal con distintas densidades según $[011]$ y $[01\bar{1}]$. Grundmann et al.⁷⁴ han observado oscilaciones de FWHM en la caracterización óptica también de InGaAs/GaAs, en función del ángulo de orientación. Mediciones de elipsometría han puesto de manifiesto la anisotropía en InGaAs/GaAs⁷⁴ y InGaAs/InP⁷⁵ (*). Recientemente, Morris et al.⁷⁶ han analizado la dependencia de la anisotropía con la desorientación del sustrato mediante micro-

* En este punto, creemos conveniente comentar que la interpretación de la anisotropía a partir de las distintas densidades de dislocaciones en la interficie, entre las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$, sin la evidencia de resultados de TEM o MO que confirmen la presencia de éstas puede ser incorrecta, puesto que la rugosidad de la interficie o el crecimiento en nodos piramidales alargados en una cierta $\langle 011 \rangle$, conducen también a resultados asimétricos⁷⁵.

Raman, PL, mediciones Hall, elipsometría y TEM, obteniendo una mejora de las propiedades eléctricas y ópticas y un menor grado de anisotropía en capas de InGaAs crecidas sobre sustratos (100) de GaAs desorientados 2° hacia $[011]$. La mayor parte de estos resultados experimentales se refieren a sistemas con una fuerte desadaptación inicial entre capa y sustrato, una vez se ha producido la relajación de los esfuerzos mediante la formación de defectos. La asimetría se pone de manifiesto entonces por la diferencia en el número de dislocaciones según las dos direcciones $\langle 011 \rangle$ o por distribuciones irregulares de sus respectivos vectores de Burgers⁶¹. Generalmente se habla de una relajación anisótropa del esfuerzo, originando, en ocasiones, distintos estados de deformación remanente, para una u otra dirección $\langle 011 \rangle$ ⁶¹.

Fox et al.⁷⁷ han analizado las posibles causas de esta anisotropía en GaAsP/GaAs , eliminando la influencia de la desorientación del sustrato y de un gradiente de espesor de la capa como posible origen. Este autor puso de manifiesto mediante un ataque químico anisotrópico de los planos $\{111\}\text{Ga}$ y $\{111\}\text{As}$, que la dirección preferencial para la formación de dislocaciones correspondía a los planos $\{111\}$ del Ga, proponiendo que, las barreras energéticas para el deslizamiento de dislocaciones, distintas para los planos $\{111\}\text{As}$ (α) y $\{111\}\text{Ga}$ (β), eran la causa de la asimetría. Asimismo, basándose en la existencia de un número suficiente de dislocaciones filiformes en el sustrato, para

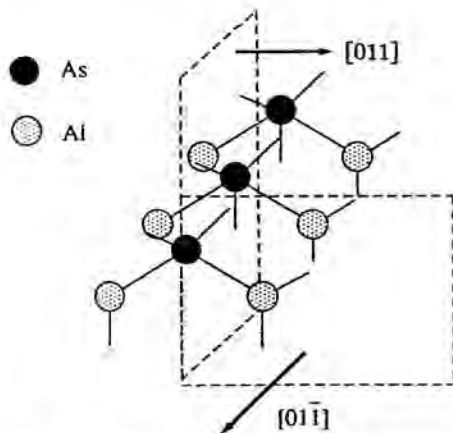


FIG. 3.17. Anisotropía entre los saltos de crecimiento $[011]$ y $[01\bar{1}]$. La saturación del enlace de As se produce en la dirección $[01\bar{1}]$, mientras que la del Al se sitúa en $[011]$.

permitir la relajación de la deformación, subestimó la influencia de las barreras de nucleación y estableció como principal causa las diferencias entre las barreras energéticas de Peierls para la propagación de dislocaciones, considerando razonable este mismo origen para otros sistemas con la misma estructura cristalina.

Nuestros resultados han mostrado que, también en sistemas con el mismo parámetro de malla entre capa y sustrato, puede manifestarse una clara anisotropía entre las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$, incluso en el número de defectos estructurales nucleados durante el crecimiento, y no sólo en aquellos que se producen como consecuencia de la relajación de los esfuerzos. Radulescu et al.⁷⁸ habían observado también un comportamiento asimétrico en multicapas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As/GaAs}$, sistema que no presenta desadaptación importante entre capa y sustrato en todo el rango de valores de x . El origen de la asimetría en la conductividad eléctrica, fue atribuido a una morfología interfacial anisótropa, con formación de islas alargadas hacia la dirección $[01\bar{1}]$.

Nuestro siguiente objetivo, será interpretar la evolución de la anisotropía con la temperatura de crecimiento, teniendo en cuenta diferentes fenómenos que tienen lugar durante la epitaxia.

b1. Temperatura de crecimiento muy baja (300°C): A modo de resumen destacamos que para este valor de la temperatura, hemos observado una anisotropía muy importante, con formación de micromaclas preferentemente en los planos $\{1\bar{1}1\}$. En MBE, el crecimiento tiene lugar mediante la formación de saltos en la superficie y los átomos que van llegando se incorporan en sus fronteras, pudiendo hablar de una velocidad de propagación de salto. Teniendo en cuenta la equivalencia de las redes cristalinas entre un compuesto ternario III-V y el GaAs, interpretamos el mecanismo de epitaxia para el InAlAs de forma análoga al crecimiento (100) del GaAs, ampliamente estudiado⁷⁹. Una superficie estabilizada en As, presenta una anisotropía direccional, como consecuencia de la distribución de enlaces con los átomos del grupo III de la capa inferior, enlaces que se encuentran en la dirección $[01\bar{1}]$. La propagación en la dirección $[01\bar{1}]$ tiene lugar mediante la saturación de un enlace libre del As (salto tipo As), mientras que en la dirección $[011]$, el enlace libre corresponde a un átomo del grupo III (salto tipo III) (Fig. 3.17). A esta anisotropía natural debida al distinto tipo de enlace en las dos direcciones, se añade la limitación cinética de los átomos del grupo III a estas bajas temperaturas (recordamos, en una atmósfera de sobrepresión de As). Como consecuencia, la propagación de los saltos tipo As es mucho más rápida que la de los saltos tipo III (Al-In)^{41,80}. Además, la difusión superficial puede no ser isótropa, como ocurre para el Ga en crecimiento sobre GaAs, que presenta un coeficiente de difusión cuatro veces mayor en $[01\bar{1}]$ que en $[011]$ ⁸⁰. En estas condiciones aumenta la probabilidad de fallo posicional para los átomos del grupo III provocando defectos en la dirección $[011]$, cuyos planos preferenciales de deslizamiento son los $\{1\bar{1}1\}$ (Fig. 3.6). Los fallos de apilamiento y maclas se forman preferentemente en esta familia de planos, cuya orientación respecto de la dirección de observación $[100]$ determina un contraste máximo para $g=02\bar{2}$, tal como hemos visto.

b2. $440^{\circ}\text{C} < T_g < 530^{\circ}\text{C}$: Entre las temperaturas $T_g=300^{\circ}\text{C}$ y $T_g=440^{\circ}\text{C}$, tenemos una disminución drástica de la anisotropía y una modificación del tipo preferencial de defectos, pasando de las micromaclas a defectos de apilamiento simples y dislocaciones filiformes en mucha menor densidad. Ello es debido a la mejora de la cinética del proceso debido al incremento de T_g . A partir de la temperatura de crecimiento de 440°C , la asimetría sigue siendo más importante para los defectos de apilamiento, también más frecuentes en los planos $\{1\bar{1}1\}$, reflejando nuevamente la diferencia intrínseca entre los dos tipos de salto en el frente de crecimiento. Sin embargo, observamos que la anisotropía no es una característica estable sino que depende de la temperatura de crecimiento. Mientras que la diferencia en el número de SF entre los planos $\{1\bar{1}1\}$ y $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ no es demasiado significativa a $T_g=440^{\circ}\text{C}$, se tiene un incremento paulatino de la anisotropía hasta llegar a un máximo para la temperatura óptima de crecimiento $T_g=530^{\circ}\text{C}$.

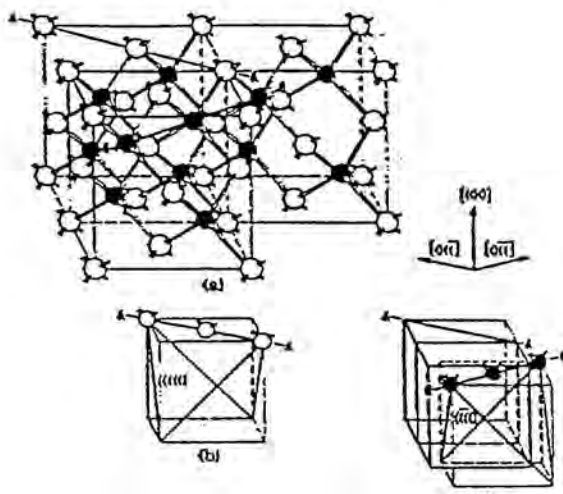


FIG. 3.18. Formación de dislocaciones α y β en un cristal zinc-blenda.

Tal como hemos comentado, Fox et al.⁷⁷ interpretó la anisotropía observada en GaAsP/GaAs , en función de las distintas fuerzas de fricción para las dislocaciones de 60° , según el sistema de deslizamiento $[01\bar{1}]\{1\bar{1}\bar{1}\}$ (α -As) y $[011]\{1\bar{1}1\}$ (β -Ga) (Fig. 3.18), siendo las primeras de mayor movilidad. Teniendo en cuenta que en este rango de temperaturas, hemos atribuido el origen de los defectos SF a la disociación de una dislocación en dos parciales de 90° y 30° , no es incoherente pensar en un razonamiento similar en nuestro caso. Es decir, podemos considerar que la asimetría en el número de defectos planares que afectan los planos $\{1\bar{1}1\}$ y $\{1\bar{1}\bar{1}\}$, tiene su origen en la propia asimetría que presentan las dislocaciones de 60° tipo α ó β , que al disociarse, dan lugar a parciales a su vez de distinta naturaleza sobre las que actúan barreras de fricción diferentes. A continuación comentaremos los fundamentos de esta hipótesis.

- * Fox et al.⁷⁷ habían eliminado como causa de la asimetría, las diferencias entre las barreras de nucleación de uno u otro tipo de dislocación, teniendo en cuenta que disponía de suficientes dislocaciones en el sustrato para relajar los esfuerzos de sus capas de GaAsP , sin necesidad de considerar la nucleación de otras nuevas. Es posible que en nuestro caso, las barreras de nucleación para la formación espontánea de dislocaciones si contribuya de forma importante a la asimetría, dado que estamos en el supuesto contrario, en cuanto podemos considerar nuestro sustrato como libre de dislocaciones filiformes. Si la energía de activación de la nucleación es distinta, se formarán más dislocaciones en uno u otro sistema $\langle 011 \rangle \{111\}$, cuya disociación conducirá a una mayor densidad de SF en su correspondiente dirección $\langle 011 \rangle$. Esta diferencia de barreras de nucleación, tendría que ser mucho más evidente a T_g bajas, para las cuales podría darse el caso de que se hubiera superado la barrera en una dirección pero aún no en la otra. Sin embargo, vemos que para $T_g = 440^\circ$ se tiene exactamente lo contrario, es decir un valor mínimo de asimetría. Este resultado experimental, nos indica que la energía de activación asociada a la nucleación de dislocaciones no parece contribuir a la asimetría, llegando a las mismas conclusiones que Fox et al.⁷⁷
- * Aceptando que las barreras de fricción son distintas según el sistema de deslizamiento, asumimos que las dislocaciones parciales derivadas de una dislocación que se desliza sobre el sistema $[011]\{1\bar{1}1\}$, ven fuerzas de fricción distintas que las derivadas de una dislocación en el sistema $[01\bar{1}]\{1\bar{1}\bar{1}\}$.
- * Según el modelo propuesto por Marée, nucleará primero la parcial de 90° seguida de una de 30° . En condiciones de simetría, la fuerza sobre la primera parcial es mayor que sobre la segunda y se mantiene la disociación creando un SF. Ahora bien, según el núcleo de la dislocación afecte a una u otra de las subredes de las dos fcc interpenetradas (núcleo en $\{111\}$ -III o en $\{111\}$ -V), es posible, que las barreras de fricción para las dislocaciones α y β , se inviertan

en uno u otro sistema de deslizamiento^(*) 81. En este caso tendríamos:

- En el sistema β -[011]{1 $\bar{1}$ 1}, las dislocaciones de 90° ven una fricción menor que las de 30°. Teniendo en cuenta además el efecto del campo de deformaciones de tensión inducido por el InAs, el balance de fuerzas total conduciría a una separación efectiva de las parciales manteniendo el fallo de apilamiento entre ellas.
- En el sistema α -[01 $\bar{1}$]{1 $\bar{1}$ 1}, la dislocación de 90° vería mayor fricción que la de 30°. Sería más probable entonces que ésta última alcanzara la primera y se anulara el fallo de apilamiento, por lo que se tendría una menor densidad de estos defectos afectando a los planos {1 $\bar{1}$ 1}.

En resumen, podemos concluir que en el InAlAs, (con la existencia de un campo de esfuerzos en la interficie, asociado a la capa de InAs), se tienen preferentemente dislocaciones parciales con unas movilidades en el orden $90^\circ\beta > 30^\circ\beta$, y $90^\circ\alpha < 30^\circ\alpha$.

Analizaremos ahora la influencia de T_g . Habiendo diferenciado las causas de la asimetría para T_g muy bajas, podemos considerar que una temperatura de crecimiento aún relativamente baja como 440°C, el efecto de anisotropía debido a la diferente velocidad de propagación de los saltos tipo III ó V, se atenúa, mientras que la anisotropía inducida por la distinta naturaleza de las dislocaciones aún no se ha puesto de manifiesto de forma evidente, conduciendo a un valor de X poco significativo. El hecho de que X aumenta con T_g estaría relacionado con el incremento de la disociación a temperaturas más altas de crecimiento. Una representación en un diagrama de Arrhenius de los valores de X y T_g (Fig. 3.19), nos proporciona una idea cualitativa sobre los dos efectos superpuestos, es decir, la energía de activación para la disociación y la barrera energética de fricción. Hemos calculado un valor de $E_a = 1.9$ eV. Como estimación de la coherencia de este dato, podemos comentar que Gerthsen et al.⁷¹ han obtenido una energía de activación de 2 eV para el desplazamiento

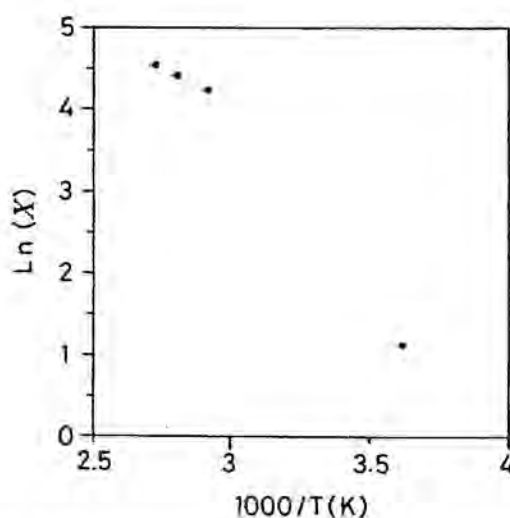


FIG. 3.19, Diagrama de Arrhenius de la anisotropía en función de T_g .

* Androussi et al.⁸¹ han destacado la existencia de dos mecanismos competitivos de deformación plástica del GaAs, tras ser sometido a tensiones macroscópicas: un primer mecanismo de deslizamiento de dislocaciones perfectas en [01 $\bar{1}$]{111} y un segundo mediante formación de micromaculas en los planos {111}. Tras el análisis de las dislocaciones parciales que limitan estos defectos, el dopaje de GaAs con In en vez de con Si, invertía el grado de movilidad de las dislocaciones parciales $30^\circ\alpha$ y $30^\circ\beta$.

de las dislocaciones de 60° en GaAs/Si, y que en general se tienen valores entre 1 y 2 eV para la generación y movimiento de dislocaciones de 60° .

d) Caracterización del InAlAs a $T_g > 530^\circ$

Hemos observado que la densidad de defectos aumenta mucho más rápidamente a partir de $T_g > 530^\circ\text{C}$. Paralelamente las propiedades ópticas y eléctricas sufren un deterioro muy importante, que no puede ser explicado únicamente por la existencia de defectos planares o dislocaciones. Los resultados de la caracterización por TEM de las capas crecidas a altas temperaturas, muestran sobradamente la clave del deterioro de la calidad cristalina del material, pero los resultados son tan amplios que se mostrarán y discutirán en el próximo apartado.

3.4.5 CONCLUSIONES

Hemos discutido el origen de los defectos que aparecen en el InAlAs crecido a baja temperatura ($300^\circ\text{C} < T_g < 530^\circ\text{C}$) a partir de los resultados de la caracterización estructural por TEM. Podemos considerar dos rangos de T_g diferenciados.

- * Para temperaturas extremadamente bajas (300°C): hemos observado una estructura de maclas asimétrica respecto de los planos $\{1\bar{1}1\}$ y $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ y una gran densidad de dislocaciones filiformes (10^{10} cm^{-2}). El origen de estos defectos ha sido atribuido a la limitación cinética de los átomos III a estas T_g tan bajas, especialmente para el Al. La asimetría de las micromaclas ha sido explicada en base a una anisotropía direccional de recubrimiento durante el crecimiento por MBE, como consecuencia de las distintas velocidades de propagación de los saltos tipo V y tipo III en el frente de crecimiento.
- * Para $440^\circ < T_g < 530^\circ$: las densidades de defectos se reducen debido al incremento de la difusión atómica superficial que permite la incorporación de los átomos en sitios preferenciales. Se observan dislocaciones nucleadas tanto en la interficie como fuera de ella. La disociación de las primeras bajo la acción de un campo de esfuerzos (crecimiento sobre algunas monocapas de InAs sobre el InP) da lugar a dislocaciones parciales de 90° y 30° y fallos de apilamiento entre ellas. La anisotropía en los fallos de apilamiento respecto de los planos $\{1\bar{1}1\}$ y $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ se atribuye a la distinta naturaleza de las dislocaciones de 60° y de sus parciales derivadas. El aumento de la anisotropía en los defectos SF ha sido interpretado en base a la activación de la disociación a T_g más altas, para las que además son más evidentes las diferencias de movilidad de las parciales.

3.5 MORFOLOGÍA DEL $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ CECIDO A $T_g > 530^\circ\text{C}$

En este apartado, se mostrará detalladamente la evolución de la estructura de las capas de InAlAs crecidas a una temperatura superior al valor óptimo de 530°C , en función de la temperatura de crecimiento T_g . Los análisis realizados mediante TEM han mostrado la existencia de inhomogeneidades en las capas, mucho más importantes cuanto mayor es T_g ⁶⁰. Las observaciones en sección planar nos han permitido estudiar la morfología de la epicapa a diferentes distancias respecto del sustrato, y encontrar el origen de estas inhomogeneidades justo en la interficie entre el InAlAs y el InP ⁸².

3.5.1 INHOMOGENEIDADES DE CONTRASTE OBSERVADAS POR TEM EN EL EJE DE ZONA [100]

Como ya se ha señalado anteriormente, la calidad cristalina del InAlAs se deteriora progresivamente a partir de $T_g = 530^\circ\text{C}$, a medida que aumenta T_g . Mientras que a la temperatura óptima, las densidades de defectos son tan bajas, que están fuera del límite de sensibilidad de las posibles mediciones sobre micrografías de TEM, sus valores se incrementan hasta alcanzar medias de $\rho_{\text{SF}} = 7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ y $\rho_{\text{TD}} = 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ a la temperatura $T_g = 590^\circ\text{C}$. Naturalmente, esta degradación estructural, tiene un importante efecto sobre las propiedades ópticas y eléctricas del material como ha podido observarse en las figuras 3.12 y 3.13.

Sin embargo, la característica más notable que presentan estas muestras, crecidas en el rango de T_g altas, es un cambio importante de su morfología a partir de $T_g = 550^\circ\text{C}$. A esta temperatura se observa la aparición de unas irregularidades de contraste en las imágenes tomadas en visión planar en la dirección [100]. En la figura 3.20a podemos observar que estas irregularidades forman casi un ángulo recto cuyos lados están orientados según las direcciones [010] y [001]. En esta muestra, la densidad de defectos todavía es muy baja, y las inhomogeneidades cubren tan sólo, aproximadamente un 3% de la superficie del espécimen. Para $T_g = 560^\circ\text{C}$, la morfología de la capa ha evolucionado y las inhomogeneidades toman la forma de cuadrados completos y aumentan en densidad hasta cubrir un 20% de la superficie (Fig. 3.20b). Para $T_g = 570^\circ\text{C}$, los cuadrados se han extendido ya al 80%, y podría decirse que se está formando una estructura continua en forma de red en las direcciones $\langle 010 \rangle$ (Fig. 3.20c). Finalmente, a una temperatura de 590°C esta red cubre toda la superficie del InAlAs (Fig. 3.20d).

Esta estructura presenta unas claras condiciones de extinción en observación mediante dos haces en campo claro. Cuando se usan las reflexiones $g = 022$ o $g = 02\bar{2}$ los cuadrados son siempre visibles. Si se orienta la lámina hasta tener una fuerte excitación para $g = 040$, los lados de los cuadrados que son paralelos a este vector g desaparecen, y sólo se observan los lados que están en la dirección [001]. Por el contrario, si se tiene difracción intensa para $g = 004$, las líneas que desaparecen son las

paralelas a [001], mientras que son las ortogonales a g , las que permanecen ahora en fuerte contraste. Este comportamiento puede observarse claramente en la figura 3.21, cuyas imágenes para los distintos vectores g han sido tomadas en la misma región de una muestra crecida a la temperatura de 570°C (el triángulo marca exactamente el mismo punto).

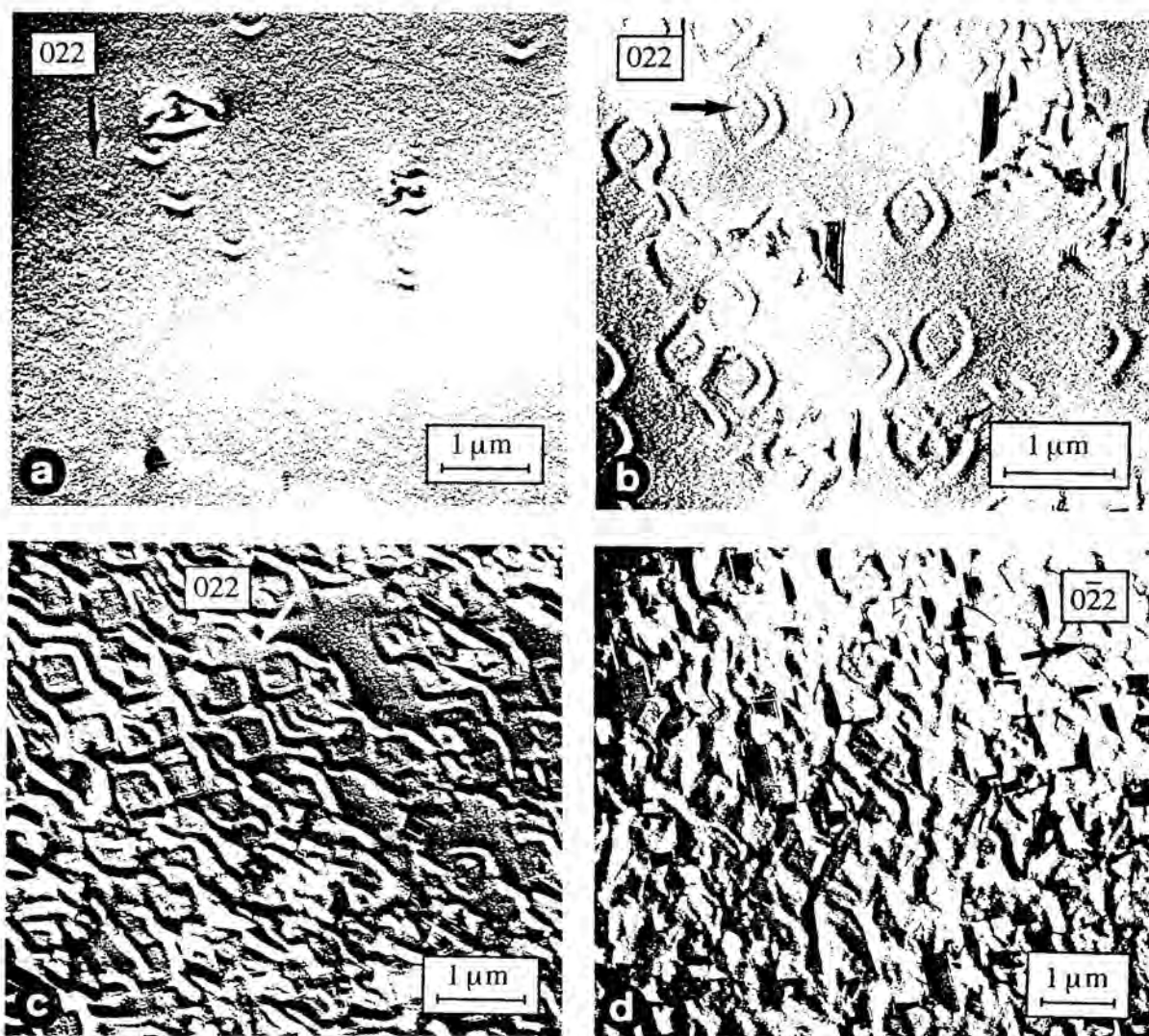


FIG. 3.20. Evolución de las irregularidades de contraste observadas en la región superficial de la capa de InAlAs , en función de la temperatura de crecimiento a) $T_g = 550^\circ\text{C}$, b) $T_g = 560^\circ\text{C}$, c) $T_g = 570^\circ\text{C}$ d) $T_g = 590^\circ\text{C}$.

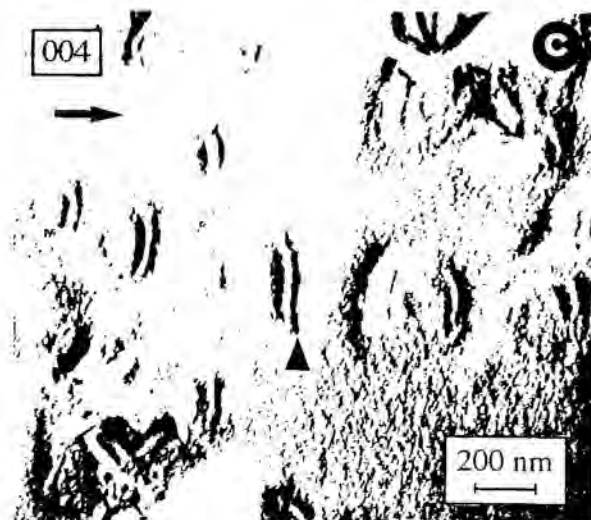
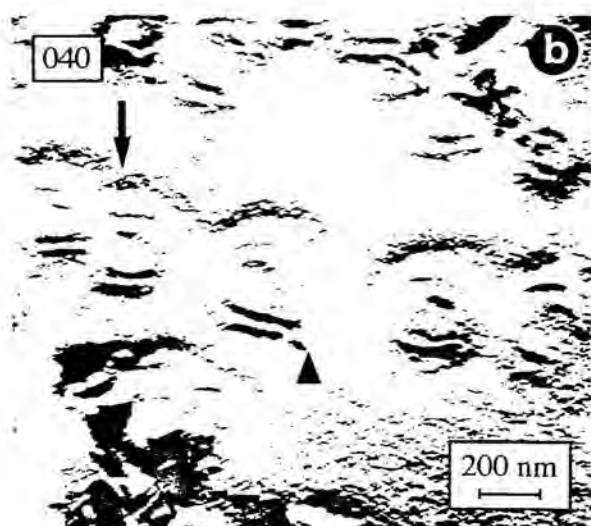
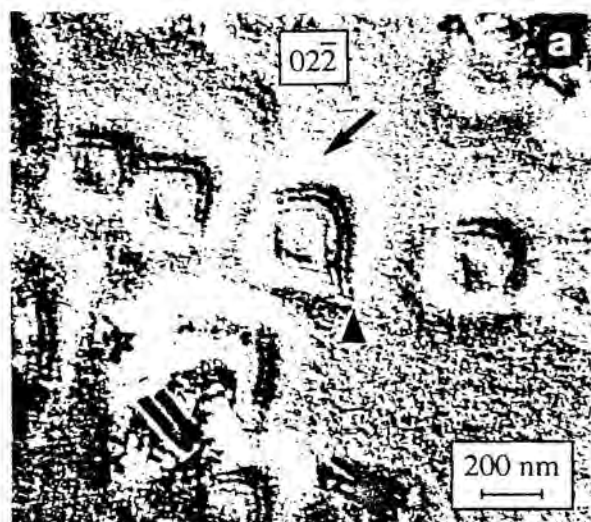


FIG. 3.21. Condiciones de extinción de las inhomogeneidades de contraste en la muestra crecida a $T_g = 570^\circ\text{C}$. a) Los cuadrados son visibles para $g=02\bar{2}$ y también para $g=022$. Extinción de las líneas paralelas a g para b) $g=040$ y c) $g=004$.

3.5.2 EVOLUCIÓN DE LAS INHOMOGENEIDADES CON LA DISTANCIA A LA INTERFICIE

Las dimensiones de los cuadrados se sitúan entre 500 nm y 750 nm para $T_g > 550^\circ\text{C}$, no obstante se observa una modificación de estos valores con el espesor de la región examinada. En la figura 3.22 podemos ver dos imágenes correspondientes a la misma muestra ($T_g = 590^\circ\text{C}$), tomadas en zonas del espécimen de distinto espesor. En ellas destaca que la estructura es en realidad una superposición de dos cuadrados en forma de marco, de mayor grosor a medida que aumenta el espesor de la lámina (observar las flechas pequeñas en la figura 3.22).

Con el objetivo de clarificar las variaciones de tamaño de la estructura con el espesor de la región observada, se llevó a cabo un ataque selectivo de las capas de InAlAs , según el método descrito en el apartado 2.3.2 del capítulo II. Así, hemos obtenido láminas para TEM con las regiones delgadas aproximadamente del mismo espesor y situadas a distinta distancia del sustrato. Esto nos ha permitido comprobar que, en efecto, las dimensiones de los dos cuadrados disminuyen a medida que nos aproximamos a la interficie.

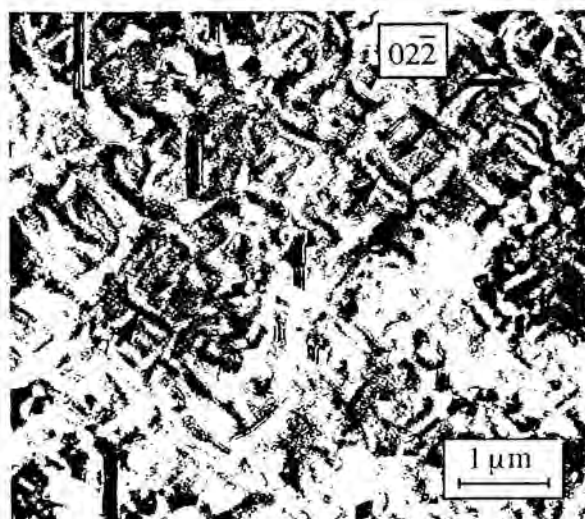


FIG. 3.22a. Variación de la dimensión de la estructura con el espesor de la lámina ($T_g = 590^\circ\text{C}$). Región cercana a la perforación central causada por el bombardeo iónico. La estructura tiene forma de marco (flechas pequeñas).

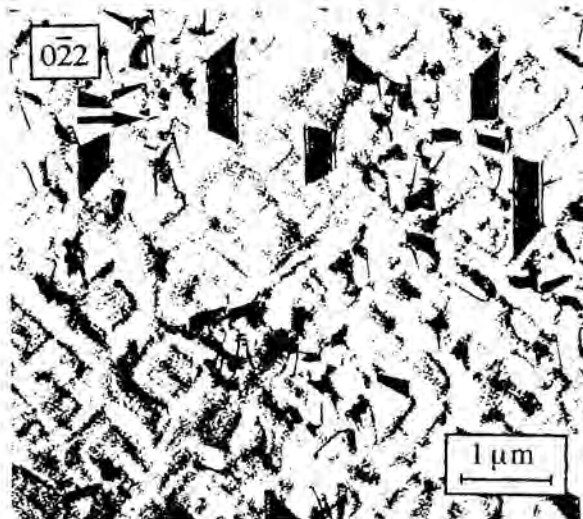


FIG. 3.22b. Lejos del agujero (lámina más gruesa y región más cercana a la interficie), el cuadrado interno disminuye de tamaño, de forma que la estructura parece más gruesa.

Como ejemplo, mostramos los resultados de la muestra crecida a una temperatura de 590°C . La figura 3.23a corresponde a la superficie de la capa de InAlAs , con un espesor de lámina aproximadamente de 200 nm. Las imágenes 3.23b y 3.23c, corresponden a regiones intermedias de la capa, a una distancia de 1000 nm y 700 nm del InP respectivamente. Se puede observar cómo el tamaño de la estructura se reduce a medida que nos aproximamos al InP . Finalmente, la figura 3.23d

muestra la interficie entre capa y sustrato, destacando la existencia de pequeños precipitados localizados exactamente en el centro de los cuadrados. Además, muchos de estos precipitados actúan como centro de nucleación de defectos, como fallos de apilamiento y dislocaciones filiformes (Fig. 3.23d).

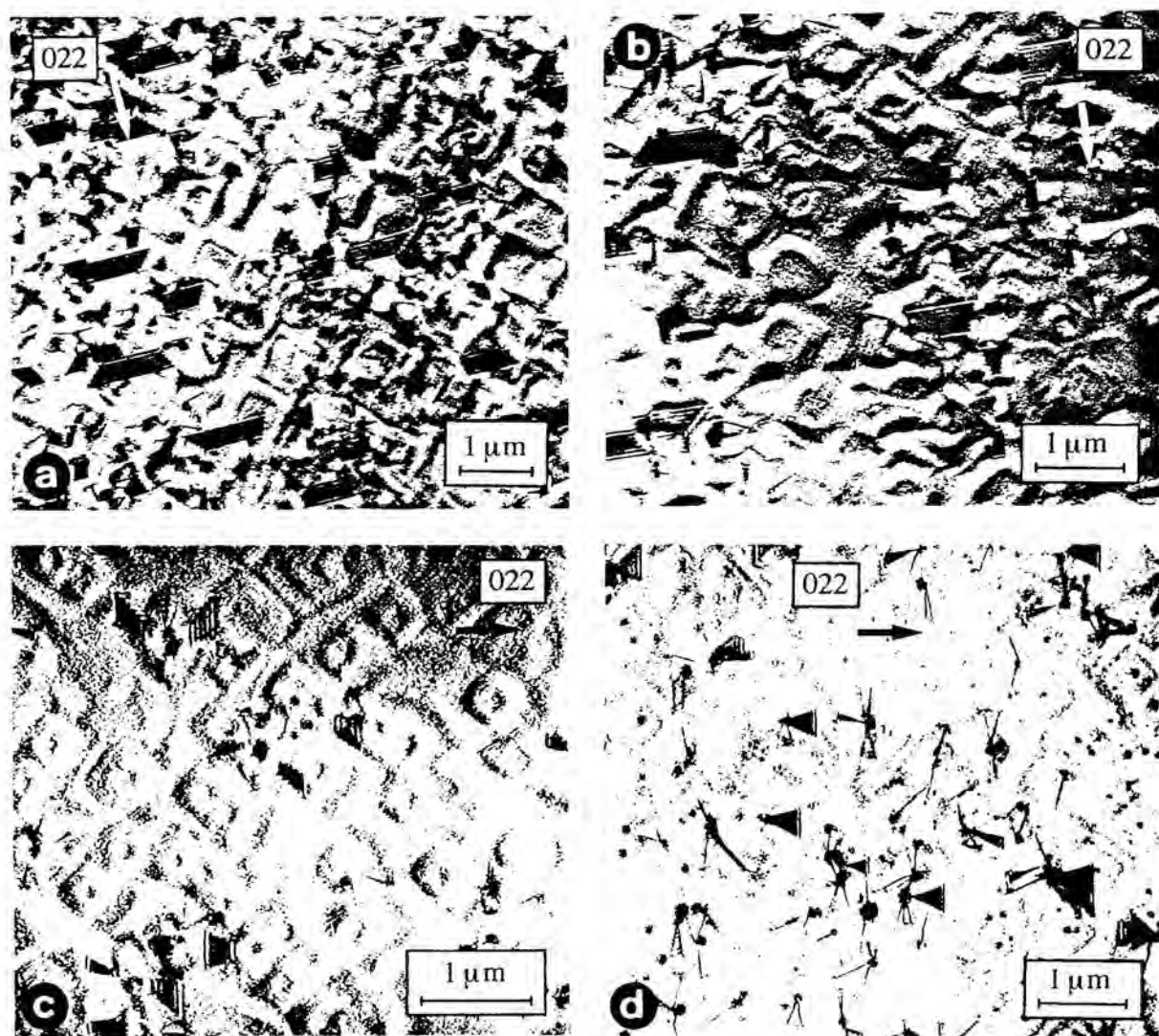


FIG. 3.23. Evolución de la estructura con la distancia al InP. ($T_g = 590^\circ\text{C}$). a) Región superficial (espesor de la lámina $\approx 200\text{nm}$). Regiones intermedias a b) 1000 nm y c) 700 nm del sustrato. d) Interficie InAlAs/InP.

Se han obtenido los mismos resultados para el resto de las muestras crecidas a $T_g \geq 550^\circ\text{C}$. En la figura 3.24, la relación entre los precipitados y las inhomogeneidades de contraste en forma de cuadrado resulta mucho más evidente, dado que a la temperatura de crecimiento $T_g = 570^\circ\text{C}$, la estructura aún no cubre completamente la superficie y existen zonas de la lámina que permanecen libres de toda irregularidad.

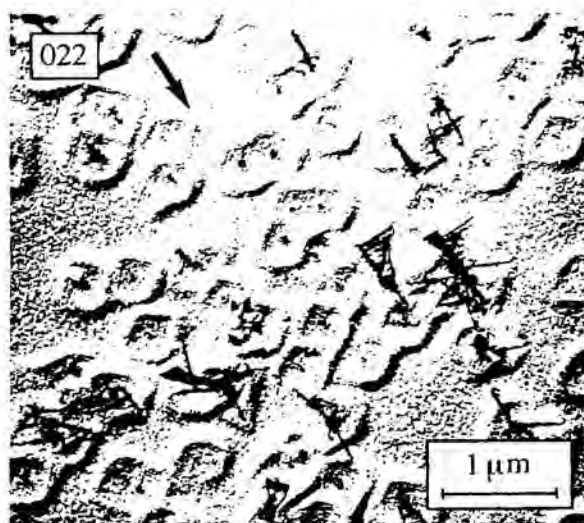
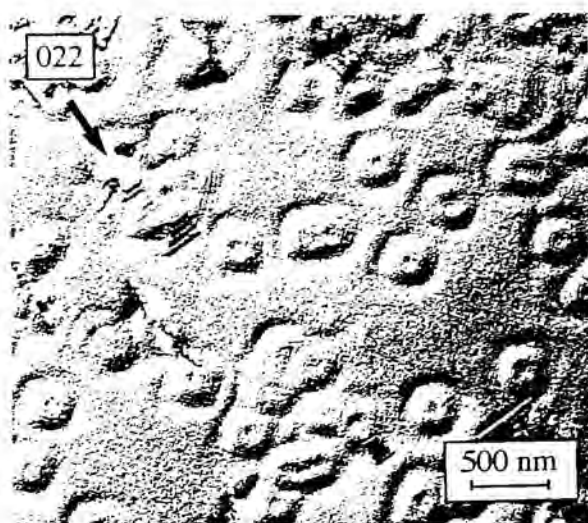


FIG. 3.24a. Zona intermedia de una capa crecida a $T_g = 570^\circ\text{C}$. Dado que a esta temperatura, la estructura no cubre toda la superficie, la relación entre los cuadrados que la forman y los precipitados es mucho más clara.

FIG. 3.24b. Interficie capa-sustrato. Los defectos nuclean preferentemente en los precipitados.

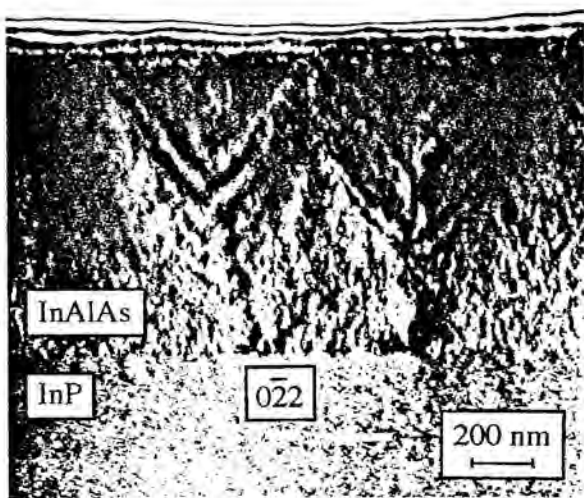
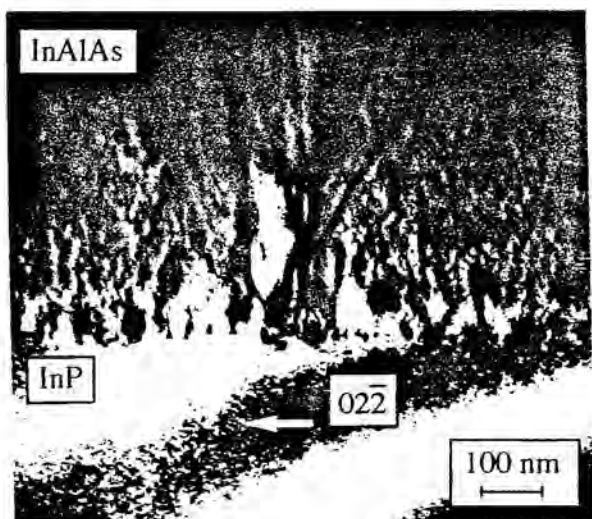


FIG. 3.25. Imágenes XTEM [011] de la muestras crecida a $T_g = 590^\circ\text{C}$. Los precipitados se localizan en la interficie y actúan como centro de nucleación de defectos.

FIG. 3.26. Proyección de las inhomogeneidades de contraste en la dirección [011]. Las franjas claras y oscuras están desorientadas respecto de la dirección {111}.

3.5.3 CARACTERIZACIÓN DEL CONTRASTE EN SECCIÓN TRANSVERSAL [011].

Las observaciones de las muestras de InAlAs en sección transversal, con el haz de electrones en la dirección [011], confirman todos los resultados obtenidos sobre el eje [100]⁸³. En primer lugar hemos podido corroborar que los precipitados están localizados exactamente en la interficie entre el

InAlAs y InP. En segundo lugar, hemos constatado que los defectos bidimensionales y las dislocaciones, se originan en el entorno de estos precipitados y se propagan después a través de toda la capa de InAlAs (Fig. 3.25). Otros defectos como dislocaciones en forma de V^{84} , parten también desde estos precipitados hacia regiones más superficiales de la capa. Las inhomogeneidades de contraste en la proyección [011] se presentan (tal como muestra la figura 3.26), como una serie de franjas cuya variación entre claro y oscuro conduce a una modulación de contraste en la dirección perpendicular a las franjas. Éstas se extienden por toda la capa epitaxiada, ligeramente desorientadas con respecto a los planos $\{111\}$.

3.5.4 PRECIPITADOS EN LA INTERFICIE InAlAs/InP

La existencia de precipitados en la interficie ha sido observada en todas las muestras, con mayor densidad (ρ_p) y de mayor tamaño a medida que aumenta la temperatura de crecimiento⁸⁵. Para $T_g=550^\circ\text{C}$ y $T_g=560^\circ\text{C}$, hemos determinado unos valores de $\rho_p=2\times 10^7\text{ cm}^{-2}$ y $\rho_p=9.6\times 10^7\text{ cm}^{-2}$ respectivamente. Como ejemplo, mostramos la figura 3.27 en la que se observa un incremento importante de ρ_p entre $T_g=570^\circ\text{C}$ con $\rho_p=1.4\times 10^7$ y 590°C , con $\rho_p=6.1\times 10^8\text{ cm}^{-2}$.

Examinando a mayor magnificación la estructura de estos precipitados, hemos llegado distinguir dos tipos diferentes, que llamaremos A y B (Fig. 3.28). Los de tipo A, tienen un tamaño entre 150-200 nm, sin orientaciones preferentes y a menudo presentan franjas de Moirée en su interior, cuya irregularidad indica variaciones de composición respecto de la matriz de InAlAs.

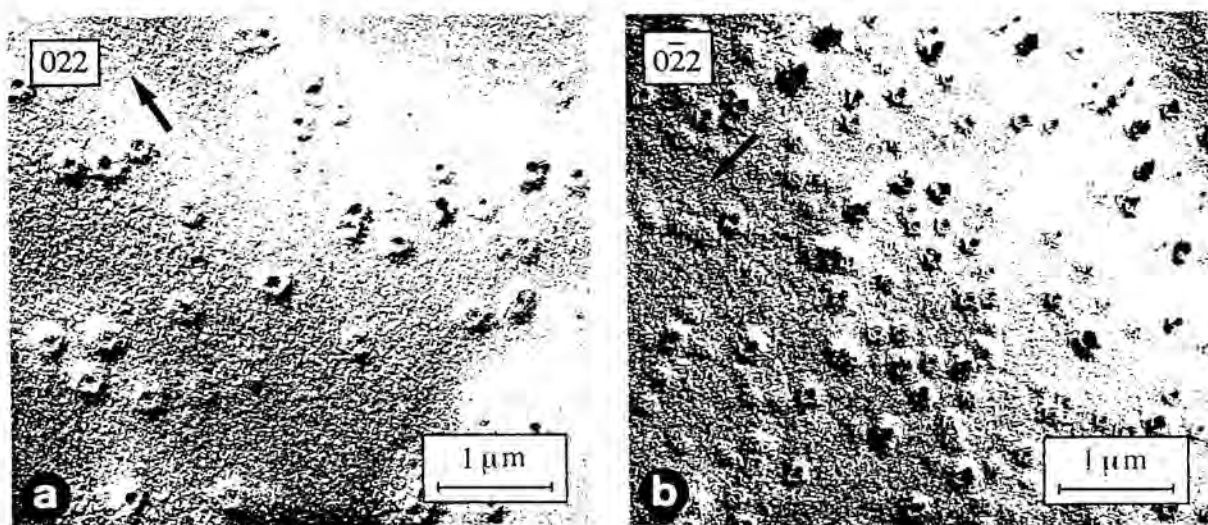


FIG. 3.27. La densidad de precipitados en la interficie y su tamaño son mayores a medida que aumenta la temperatura de crecimiento. a) $T_g=570^\circ\text{C}$ y b) $T_g=590^\circ\text{C}$.

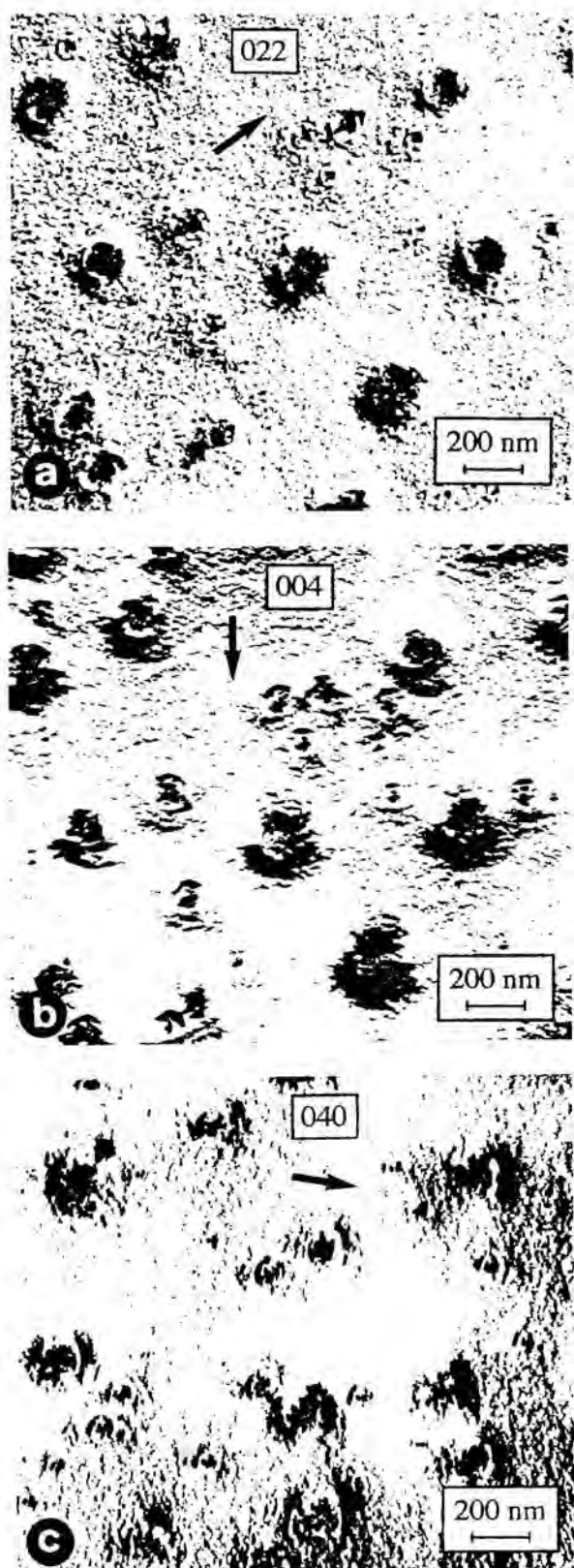


FIG. 3.28. $T_g = 590^\circ\text{C}$. a) Con la reflexión $g=022$ se distinguen precipitados de tipo A con patrones de Moiré en su interior, y de tipo B, menores, y con orientación preferente hacia $\langle 011 \rangle$. Destacan las líneas oscuras alrededor de los precipitados tipo B con b) $g=004$ y c) 040 .

Los de tipo B son menores (35-50 nm) y presentan una orientación privilegiada hacia las direcciones $\langle 011 \rangle$. Cuando se analiza el comportamiento del contraste asociado a los precipitados, para distintas condiciones de difracción en campo claro y dos haces, se observa que los de tipo B presentan una línea de contraste nulo en las direcciones $\langle 011 \rangle$, tanto con $g=022$ (Fig. 3.28a) como con $g=02\bar{2}$. Cuando el haz más excitado es $g = \langle 040 \rangle$ (Fig. 3.28 b y c), aparecen unas líneas oscuras ortogonales al vector a a ambos lados del precipitado, indicando que existe un campo de esfuerzos en su entorno. La figura 3.29 muestra imágenes de estos precipitados B a mayor magnificación. Teniendo en cuenta estas manifestaciones de contraste, consideramos que se trata de precipitados coherentes⁸⁶ con la estructura cristalina del InAlAs . Estos resultados experimentales pueden resumirse en las siguientes ideas principales:

- * Las propiedades ópticas y eléctricas del InAlAs se deterioran progresivamente a partir de $T_g > 530^\circ\text{C}$.
- * Entre los valores $T_g = 530^\circ\text{C}$ y $T_g = 550^\circ\text{C}$ se inicia una nucleación de precipitados en la interficie entre capa y sustrato.
- * La densidad de precipitados y su tamaño aumentan a medida que T_g crece.
- * Los precipitados actúan como centro de nucleación de defectos bidimensionales, y de dislocaciones filiformes y en forma de V.
- * En el entorno de estos precipitados se observa un contraste irregular en las imágenes TEM, tanto en el eje de zona $[100]$ como $[011]$.

3.5.5 DISCUSIÓN

Resulta evidente que la degradación estructural del material a causa de las altas densidades de defectos inducidas por los precipitados en la interficie, provoca el deterioro de las propiedades ópticas y eléctricas del InAlAs. Las irregularidades de contraste en el entorno de estos núcleos de defectos, también deben contribuir a esta degradación, en cuanto representan de hecho, inhomogeneidades de la estructura de la epicapa, ya sea por una distribución no uniforme de esfuerzos alrededor de los precipitados, o por variaciones de composición. La cuestión fundamental, sin embargo, radica en la determinación de la causa de la formación de dichos precipitados y la razón de su localización exclusivamente en la región de la interficie, por lo que nuestra discusión se centrará principalmente en este punto.

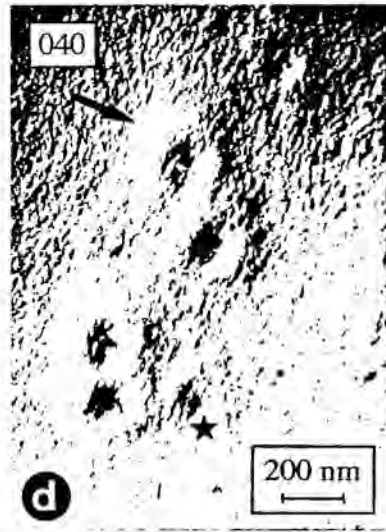
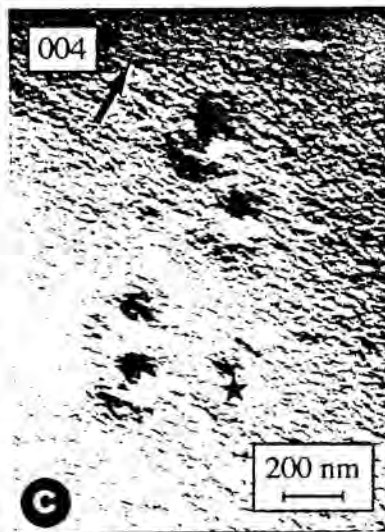
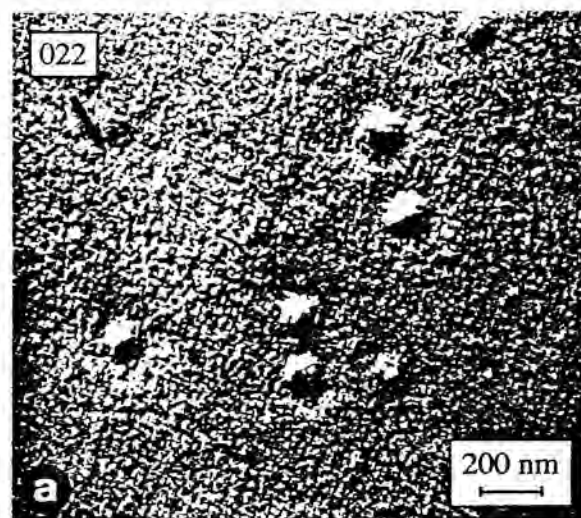
La enorme variabilidad de fenómenos que afectan a la epitaxia de los compuestos III-V, debido a la diferente intensidad de los enlaces Al-As, Ga-As e In-As, se traduce en este caso, en un amplio espectro de posibles explicaciones a los hechos observados. La desorción, incorporación y segregación de los elementos que constituyen el ternario, y las limitaciones cinéticas y termodinámicas (gap de miscibilidad) que afectan a estos compuestos, son los procesos fundamentales que determinan la calidad final del material epitaxiado(*).

En primer lugar, podemos considerar que T_g mayores, aumentan la movilidad de los átomos del grupo III, incrementando la inestabilidad del $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ crecido dentro del gap de miscibilidad. Como caso extremo, la formación de precipitados como consecuencia de la separación de las respectivas fases binarias en agregados de InAs o AlAs, se vería favorecida por la activación de la cinética de crecimiento en MBE a temperaturas más altas⁴⁴. Sin embargo, este razonamiento no parece demasiado plausible, dado que en estas condiciones, la descomposición del InAlAs debería tener lugar en toda la capa, y por lo tanto los precipitados deberían encontrarse distribuidos en todo su espesor, contrariamente a nuestros resultados experimentales.

En segundo lugar, Foxon et al.⁸⁷ han mostrado que en el crecimiento por MBE de capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ sobre GaAs, una desorción de As_2 a temperaturas altas, puede provocar un enriquecimiento en In y Ga en la superficie de crecimiento, y una segregación del elemento V del sustrato hacia la capa para suplir la deficiencia de As. En nuestro caso, esto podría implicar un aporte de P del sustrato hacia la epicapa, formándose agregados de In en la interficie. Sin embargo, esta hipótesis también puede ser fácilmente descartada, teniendo en cuenta estos tres factores: a) El rango de temperaturas estudiado es menor que el valor $T_g=620^\circ\text{C}$ ⁸⁷, a partir del cual la desorción de As_2 es significativa; b) Durante la epitaxia de nuestras muestras se incrementó el aporte de As_4 a medida que se incrementaba la temperatura de crecimiento⁸³ para evitar daños debido precisamente a su deficiencia; c) La sobrepresión de As provoca un intercambio P-As en el sustrato, formando una capa de InAs en la interficie, y no agregados de In por pérdida de P.

* Estos fenómenos afectan preferentemente al elemento más volátil del compuesto, en nuestro caso el In.

FIG. 3.29. Precipitados tipo B a mayor magnificación. Condiciones de contraste para las cuatro reflexiones principales a) $g=022$, b) $g=\bar{0}\bar{2}2$, c) $g=004$ y d) $g=040$ en el eje de zona [100].



De entre los tres elementos III mencionados, el In es el elemento más problemático ya que presenta una energía de enlace menor con el As. En primer lugar podemos destacar la correspondencia de nuestro valor crítico $530^{\circ}\text{C} < T_g < 550^{\circ}$, con los resultados experimentales de otros muchos investigadores. Houdré et al.⁸⁸ han observado desorción de In a partir de $T_g = 545^{\circ}\text{C}$. Reithmaier et al.⁸⁹ han observado un crecimiento 3D a partir de 530°C , en capas deformadas de InGaAs sobre GaAs, asociándolo también a una pérdida de In. Turco et al.^{45,54} han analizado la dependencia de los coeficientes de incorporación α_{In} y α_{As} con el valor de los flujos, la temperatura de crecimiento y la composición de capas de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ crecidas sobre InP y GaAs, mostrando una reducción de α_{In} a partir de $T_g = 550^{\circ}\text{C}$ sobre sustratos de InP. Finalmente, Lee et al.⁹⁰ describen un deterioro de la morfología y de las movilidades de portadores en capas de InAlAs sobre InP crecidas a $T_g < 540^{\circ}\text{C}$.

Trataremos de centrar un poco más la problemática analizando más detalladamente la relación entre ρ_p y T_g . En la figura 3.30 hemos representado en escala logarítmica los valores de ρ_{SF} y ρ_p en función de $1000/T$. Es evidente que existe una correlación entre el número de defectos y de precipitados a medida que T_g aumenta, si bien la tendencia que presenta ρ_{SF} hacia valores más altos es menor que la de ρ_p . Ello es debido a la contribución del aumento de T_g a la disminución del n° de defectos nativos, tal como ha sido mostrado en el rango $300^\circ\text{C} < T_g < 530^\circ\text{C}$. Hemos intentado ajustar los puntos de la gráfica 3.30 mediante una ecuación de tipo Arrhenius $\rho \propto \exp(-E_p/kT)$, obteniendo una energía de activación para la nucleación de precipitados de $E_p = 5$ eV.

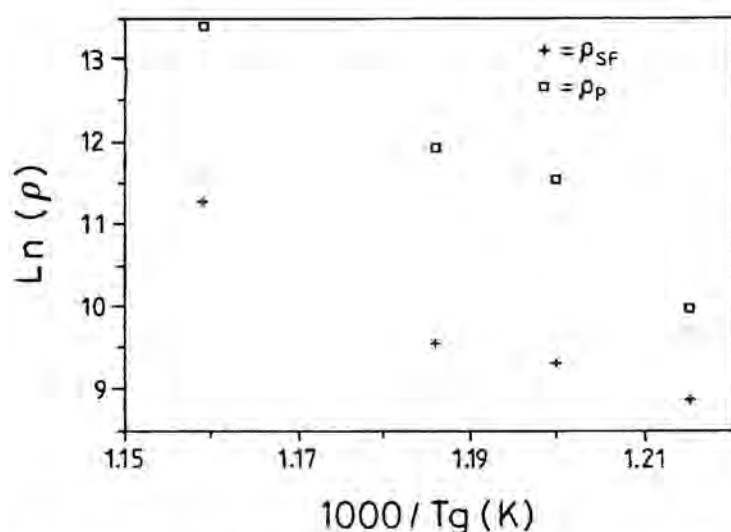


FIG. 3.30. Representación de los valores de ρ_{SF} y ρ_p en función de T_g . Un ajuste de Arrhenius de los puntos experimentales da una energía de activación para la nucleación de precipitados de $E_p = 5$ eV.

Mozume et al.⁹¹ han determinado un valor de 3.9 eV, para la energía de activación (E_d) de la desorción de In en crecimiento de InAs sobre GaAs, correspondiente a la entalpía de descomposición del InAs. Este mismo trabajo recoge otros resultados experimentales de varios autores, a partir de diferentes técnicas de caracterización, entre ellos, los valores $E_d = 4.6$ eV para la desorción del In durante el crecimiento de InAlAs y $E_d = 4.4$ eV en el crecimiento de InGaAs. Zhang et al.⁹² han analizado la desorción de los elementos del grupo III de las superficies (100) del GaAs y InAs, obteniendo también $E_d = 4$ eV para la desorción del In durante el crecimiento. Evans et al.^{93,94} han mostrado que los coeficientes de incorporación de los elementos del grupo III también mantienen una relación de Arrhenius con T_g , obteniendo unas energías de activación para la pérdida del elemento del grupo III de 4.8 eV y 4 eV en la epitaxia de GaAs/GaAs y InAs/GaAs respectivamente. La disminución del valor de E_d para el InAs se atribuye al efecto de los esfuerzos entre el InAs y GaAs que reduce el coeficiente de incorporación del In, tal como ha sido mostrado por Turco et al.^{45,54}. Recientemente, Tournié et al.⁹⁵ han observado pérdida de In a $T_g > 520^\circ$, pero también una limitación de la desorción a temperaturas hasta de 600°C , proponiendo un mecanismo de compensación basado en el hecho de que la pérdida de In da lugar a una población alta de Al que a su vez incrementa el coeficiente α_{In} .

Por otro lado, aunque en principio se consideraba que la técnica de MBE era un proceso controlado fundamentalmente por limitaciones cinéticas, se ha aceptado que muchos de los fenómenos que ocurren durante el crecimiento pueden ser explicados mediante consideraciones termodinámicas. Concretamente, se ha demostrado^{96,97} la existencia de segregación de elementos del grupo III (con mayor fuerza en el orden $\text{In} > \text{Ga} > \text{Al}$) y de los dopantes, hacia la superficie, motivada por el balance energético de los potenciales químicos y de las presiones parciales de los elementos constituyentes de los compuestos ternarios, a las temperaturas usuales de crecimiento ($530^\circ\text{--}600^\circ\text{C}$) y en distintas técnicas de epitaxia⁹⁸. Otros parámetros como la energía de formación de los enlaces, el valor de los radios covalentes o los coeficientes de difusión, tienen mucha menor influencia en el mecanismo de segregación.

A la vista de estos resultados la nucleación de precipitados parece tener una explicación más oportuna en un fenómeno asociado a la desorción y segregación de In durante la epitaxia. La existencia de una capa interfacial de InAs , juega también un papel esencial en la determinación de la morfología final del material epitaxiado. A continuación, exponemos un modelo que pretende explicar nuestros resultados experimentales:

- * A lo largo de toda la exposición del presente capítulo, hemos comentado frecuentemente la existencia de una capa de InAs inducida por la preparación del InP en una atmósfera de sobrepresión de As . A medida que se aumenta la temperatura del sustrato, esta capa se hace más gruesa y por lo tanto aumentan los esfuerzos en esta región interfacial. Podemos tener incluso, que el crecimiento no se lleve a cabo en modo bidimensional sino con nucleación de islas, con mayor densidad a medida que T_g aumenta. Varios autores han confirmado experimentalmente, que el esfuerzo reduce los valores del coeficiente de incorporación de In ^{45,93,94}, por lo que es de esperar que la desorción de In se produzca de forma preferencial en el entorno de estas islas, provocando la aparición de agregados de AlAs . Consideramos que éste es el origen de los precipitados A. Ahora bien, la diferencia de parámetro de malla entre los binarios (InAs-AlAs) implica una desadaptación total de $\approx 7\%$ (*), y una superposición de dos redes cristalinas con una desadaptación tal, conduciría a la formación de patrones de Moirée de $\approx 70 \text{ \AA}$ de separación. La irregularidad en la distribución de las franjas de Moirée en el interior de nuestros precipitados (Fig. 3.28) indica la existencia de núcleos de AlAs o bien de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ con valores de y_{In} muy pequeños (fuerte desorción de In).
- * Las condiciones de crecimiento de nuestras muestras, nos sitúan indudablemente dentro del dominio de existencia de segregación de In hacia la superficie. En este caso se podría producir una compensación de la pérdida de In por desorción⁹⁹, dando lugar a la aparición de agregados de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ con

* InAs y AlAs presentan una desadaptación del 3.23% y -3.54% respectivamente, con respecto al sustrato de InP .

valores de y_{In} próximos a 0.52, también localizados en la interficie, donde ambos fenómenos coexisten. Este sería el origen de los precipitados de tipo B, que presentan una coherencia cristalina con la matriz que los rodea.

- * El hecho de que no se produzca precipitación fuera de la interficie, induce a pensar que la desorción del In se atenúa fuera de esta zona deformada, siendo el mecanismo de segregación de In el que predomina durante el resto de la epitaxia. En estas condiciones, se ha demostrado la existencia de una capa con exceso de población de In^{97,100} que permanece flotante entre la fase gaseosa correspondiente a los átomos que llegan a la interficie y la fase sólida ya estabilizada. Esta capa flotante va incorporándose al material a medida que la epitaxia progresa⁹⁷. Existen evidencias experimentales de que los fenómenos de segregación tienen lugar de forma predominante en centros de esfuerzo localizado como defectos, dislocaciones, dominios de antifase o fronteras de grano en aleaciones metálicas^{73,76,101}. En nuestro caso, la existencia de precipitados tipo A en la interficie, podría favorecer este mecanismo de segregación y subsiguiente incorporación de la capa flotante, dando lugar a variaciones de composición en la capa epitaxiada, a medida que aumenta su espesor. Este sería el origen de las inhomogeneidades de contraste observadas principalmente en el entorno de los precipitados tipo A.
- * El incremento de las densidades de defectos para $T_g > 530^\circ\text{C}$, en detrimento de las propiedades ópticas y eléctricas del material, tiene una relación directa con su nucleación en los precipitados, que también aparecen con mayor densidad a medida que T_g aumenta.
- * La reducción monótona de la asimetría en todo el rango $530^\circ\text{C} < T_g < 590^\circ\text{C}$ es debida a que los defectos no son ya de origen estructural sino inducidos por la existencia de los precipitados.

3.5.6 CONCLUSIONES

Hemos estudiado la evolución de la morfología de las capas de InAlAs a temperaturas de crecimiento $T_g > 530^\circ\text{C}$. En visión planar (100) se observaron inhomogeneidades de contraste, cubriendo mayor superficie de la muestra a medida que aumentaba T_g , cuyo tamaño variaba con la distancia a la interficie de la región examinada. Para el valor más alto de T_g , esta estructura formaba una red continua en las direcciones [001] y [010]. Paralelamente se tenía un incremento de las densidades de defectos en el material y un deterioro de las propiedades ópticas y eléctricas.

Tras el análisis de los anteriores resultados hemos llegado a las siguientes conclusiones:

- * Hemos constatado la existencia de dos tipos de precipitados justo en la interficie InAlAs/InP , con una energía de activación para su nucleación de $E_p = 5$ eV. Sus características y origen han sido discutidas en función de los fenómenos de segregación y desorción de In, que tienen lugar durante el crecimiento de la mayoría de compuestos ternarios de materiales III-V:
 - El origen de los precipitados tipo A, más grandes y de composición variable, se ha atribuido a la desorción de In, favorecida por el campo de esfuerzos asociado a la capa de InAs formada en la interficie tras el tratamiento térmico para la desorción del óxido. Así, en el entorno de las islas de InAs, se tienen agregados de AlAs o de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ con fracción de In baja. Su superposición da lugar a patrones de Moirée en las observaciones mediante microscopía electrónica de transmisión.
 - Los precipitados B se han caracterizado como agregados de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ (con y_{In} próximos a $y=0.52$ y por lo tanto coherentes con la matriz que los rodea), debidos a una compensación entre la desorción de In en la capa y la segregación de In del sustrato hacia la superficie de crecimiento.
 - El hecho de no observar precipitados en ausencia de un campo de esfuerzos, es decir, lejos de la región de la interficie, indica que la desorción del In se atenúa. La segregación hacia la superficie de crecimiento predomina, y la adsorción del exceso de población de In en la interficie de crecimiento, a medida que la epitaxia progresa, da lugar a variaciones de composición responsables, de las irregularidades de contraste en las observaciones mediante TEM.
- * Los precipitados actúan como centros localizados de esfuerzos, favoreciendo la nucleación de defectos bidimensionales y dislocaciones, que se propagan a través de toda la capa por deslizamiento en los planos $\{111\}$.

3.6 SEGREGACIÓN EN EL ENTORNO DE LAS DISLOCACIONES

La caracterización de varias capas de InAlAs cuya T_g se sitúa entre 550°C-570°C, nos ha permitido comprobar que las inhomogeneidades de composición provocadas por los fenómenos de segregación y desorción de In a T_g altas, pueden adoptar distinta morfología dependiendo de la propia configuración del InAlAs. Hemos visto cómo estas inhomogeneidades se manifiestan preferentemente en el entorno de los precipitados nucleados en la interficie. Los siguientes apartados muestran un ejemplo de variaciones de composición inducidas por la presencia de dislocaciones¹⁰².

3.6.1 FRANJAS DE INTERFERENCIA EN EL EJE DE ZONA [100]

Cuando analizamos la morfología de la superficie del InAlAs, en el eje de zona [100], en condición de BF y dos haces con $g = \langle 022 \rangle$, observamos la existencia de unas nuevas irregularidades de contraste, muy semejantes, en principio, a la estructura descrita anteriormente. Para fijar la nomenclatura denominaremos tipo I a la estructura en forma de cuadrados presentada en el apartado 3.5, y tipo II, a esta nueva irregularidad en el contraste de las imágenes de TEM. Estas irregularidades, resultan muy similares a las franjas de interferencia típicas de los fallos de apilamiento simples, presentando líneas oscuras y claras, con modulación de contraste en la dirección perpendicular a dichas líneas. Sin embargo, esta estructura tipo II, se extiende a lo largo de las direcciones [010] y [001]], en lugar de las [011] y [01 $\bar{1}$] correspondientes a las trazas de los planos {111} de los fallos de apilamiento sobre el plano de observación (100). De hecho, la estructura tipo II coexiste con una densidad relativamente baja de estos defectos de apilamiento (SF), tal como puede observarse en la figura 3.31. Los SF aparecen muy frecuentemente emparejados, es decir, afectando a los planos {111} y {1 $\bar{1}\bar{1}$ } en posiciones simétricas con respecto a los planos (011) y (01 $\bar{1}$) respectivamente. Esta configuración es característica de los defectos originados en el mismo punto, presumiblemente en la interficie entre el InAlAs y el InP. En el entorno de los SF, se puede distinguir también la estructura tipo I, que como ya hemos ilustrado estaba asociada a precipitados en la interficie.

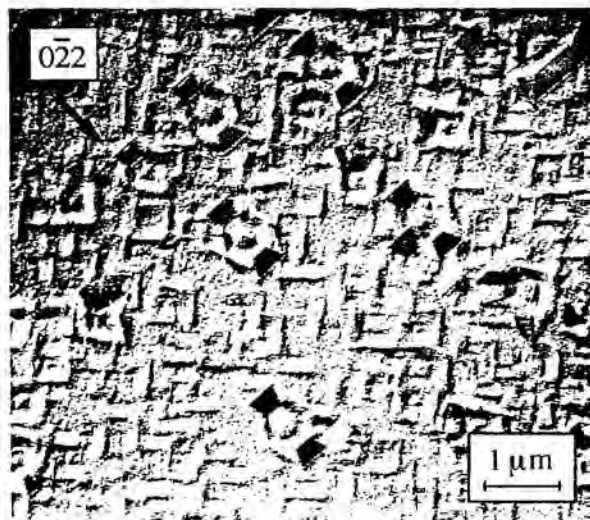


FIG. 3.31. $In_{0.52}Al_{0.48}As$ crecido a $T_g \approx 570^\circ C$. Se observan líneas de contraste irregular (II) a lo largo de $\langle 010 \rangle$, y fallos de apilamiento frecuentemente emparejados, y con la estructura tipo I asociada.

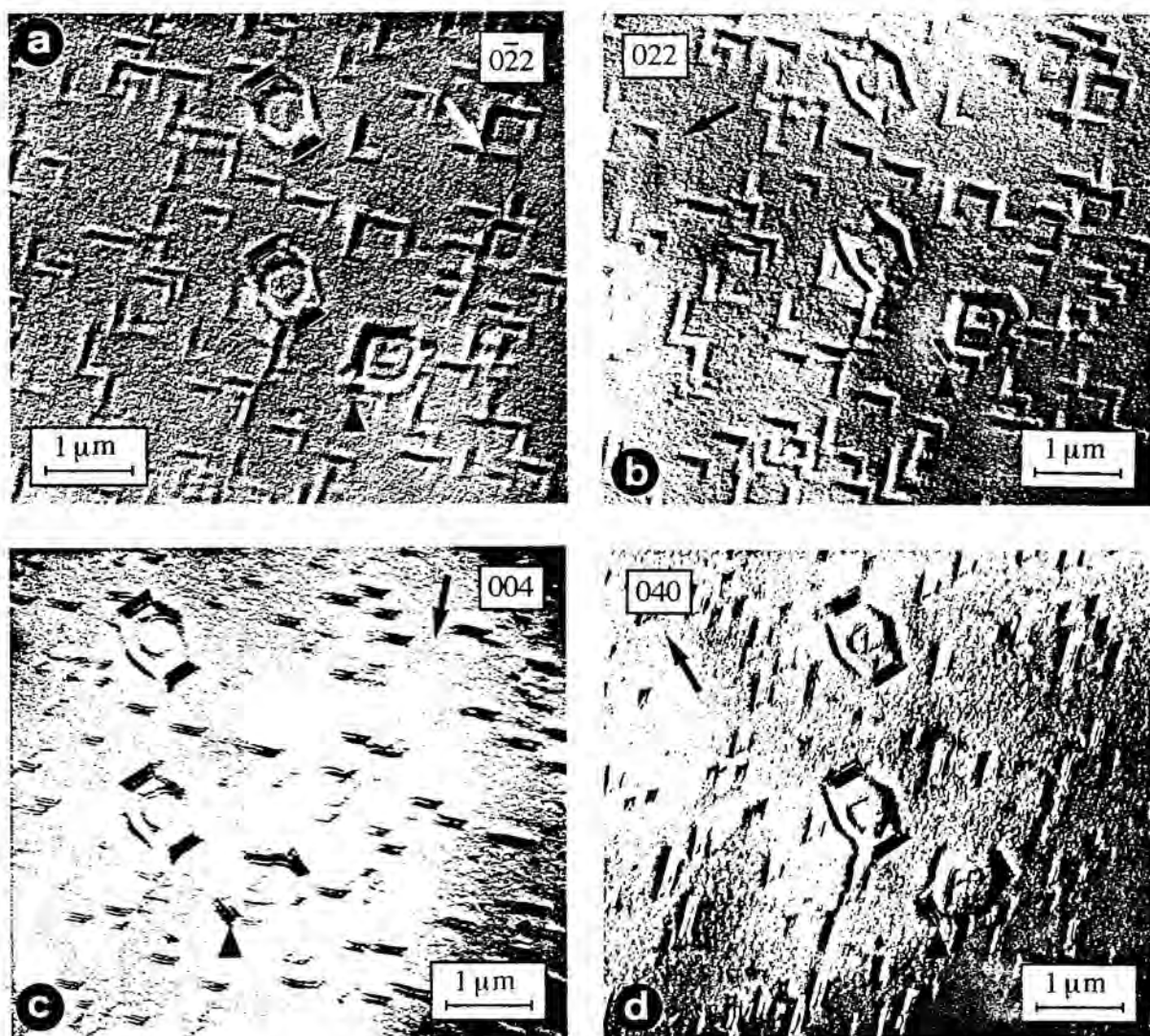


FIG. 3.32. Condiciones de extinción de la estructura tipo II. Contraste fuerte cuando se utilizan las reflexiones a) $g=0\bar{2}2$ y b) $g=022$, y extinción de las líneas paralelas al vector g para c) $g=004$ y d) $g=040$.

La figura 3.32a a mayor magnificación, ilustra más claramente las características comentadas, a la vez que muestra que la estructura tipo II tampoco se extiende uniformemente por toda la superficie del InAlAs . Además, podemos reconocer ahora fácilmente, los cuadrados típicos de la estructura I, siempre asociados a defectos de apilamiento. En esta imagen hemos señalado la esquina de uno de estos cuadrados con un triángulo negro, para utilizarla como punto de referencia para superponer el resto de las imágenes. Así, en la figura 3.32b, correspondiente a $g=022$, podemos observar la extinción de las franjas de interferencia de los fallos de apilamiento en los planos $\{1\bar{1}1\}$, y cómo las de los planos $\{1\bar{1}\bar{1}\}$, fuera de contraste en $g=0\bar{2}2$ (Fig. 3.32a), son ahora visibles. Las líneas de contraste irregular de la estructura II, están presentes sin embargo, en las dos orientaciones. Contrariamente, las franjas de interferencia asociadas a los SF's en los cuatro planos $\{111\}$, son observables tanto con $g=004$ (Fig. 3.32c) como con $g=040$ (Fig. 3.32d), pero la estructura II para

estas dos reflexiones, presenta condición de extinción total, de las líneas que se extienden en la dirección paralela al vector g utilizado en la formación de la imagen. Vemos que se trata en resumen de las mismas condiciones de extinción de contraste que las observadas para la estructura tipo I.

Aún podemos analizar con más detalle la estructura II, ampliando la magnificación de las imágenes, tal como se muestra en la figura 3.33. Se puede observar que en este caso, no se trata de una estructura cerrada de cuadrados completos, sino que las franjas de interferencia, se extienden a uno y otro lado de una dislocación cuya traza en la dirección de observación se encuentra siempre en la dirección $[011]$. El contraste asociado a esta dislocación se hace mucho más débil para $g=02\bar{2}$.

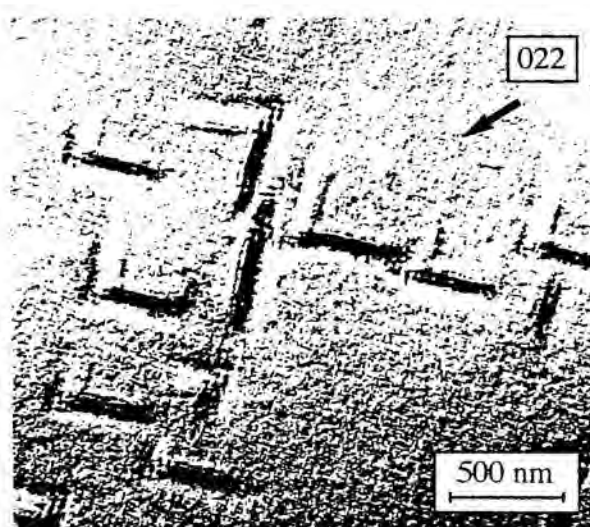


FIG. 3.33. Contraste de la estructura tipo II a mayor aumento. Se observa una dislocación en la dirección $[011]$, justo en la intersección de las bandas de contraste orientadas según $\langle 010 \rangle$.

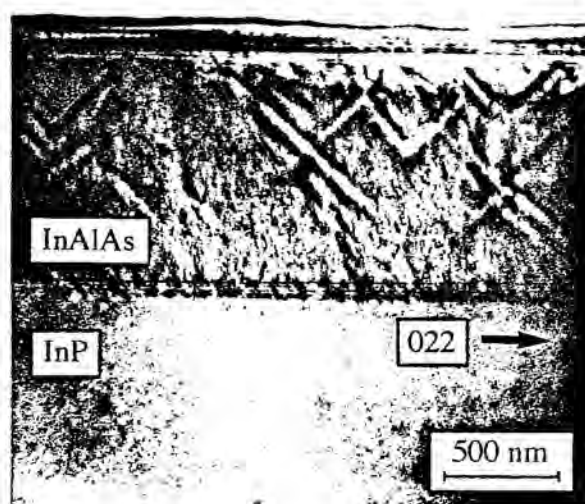


FIG. 3.34. Imagen XTEM en la dirección de observación $[01\bar{1}]$. La estructura tipo II presenta líneas claras y oscuras $\alpha \approx 40^\circ$ de los planos $\{111\}$.

3.6.2 CARACTERIZACIÓN EN SECCIÓN TRANSVERSAL

En la figura 3.34 podemos observar la apariencia de las inhomogeneidades de contraste tipo II en la dirección de observación $[01\bar{1}]$. De hecho, sus características en XTEM son prácticamente idénticas a las de la estructura I: una serie de franjas de contraste claro y oscuro orientadas en una dirección a unos 40° con respecto a los planos $\{111\}$. Sin embargo, estas franjas no parecen llegar a alcanzar la interficie entre capa y sustrato.

En esta imagen destaca por otro lado, la existencia de una capa oscura sobre la interficie entre el InAlAs y el InP. Si en lugar de $g=02\bar{2}$, se utiliza la reflexión $g=200$, que intensifica las diferencias de contraste debido a factores de estructura distintos¹⁰³, esta capa oscura de bordes

indefinidos se transforma en una serie de líneas muy bien dibujadas, paralelas al plano de crecimiento, correspondientes a materiales de distinta composición. Finalmente, hemos resuelto que se debían a interrupciones no controladas del sistema de MBE, cuyos transitorios de flujo podrían haber provocado inhomogeneidades de composición.

3.6.3 ANÁLISIS DE LAS TRAZAS

Tras los resultados de la caracterización en sección planar y transversal, podemos realizar un estudio de las trazas de la estructura, con el objetivo de determinar un posible plano cristalográfico cuyas proyecciones sobre los planos perpendiculares a ambas direcciones de observación correspondiera con las líneas observadas. El esquema de la figura 3.35a pretende resumir las relaciones de orientación de las trazas conocidas. Trasladando esta información a la proyección estereográfica¹⁰³ de un cristal fcc sobre el eje de zona [100] (Fig. 3.35b), y utilizando la esfera de Wulff, hemos intentado indexar la superficie del cristal que conduciría a las citadas proyecciones. En este punto, hemos de destacar que si la imagen ha sido obtenida en una posición desorientada respecto de la perpendicular al eje de zona, se introduce una complejidad adicional a la técnica de análisis mediante proyección estereográfica.

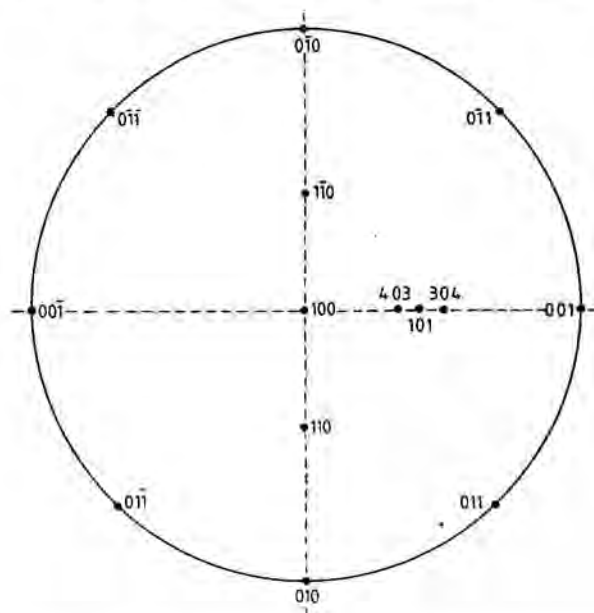
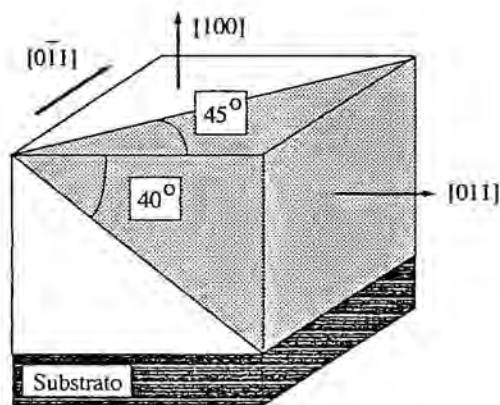


FIG. 3.35a. Esquema de las trazas observadas sobre los planos (100) y (011).

FIG. 3.35b. Representación esquemática de la proyección estereográfica de un cristal fcc en el eje de zona (100).

En nuestro caso, para obtener una imagen de dos haces en campo claro, es necesario girar la muestra hasta obtener difracción fuerte para un único vector g . No obstante, hemos obtenido contraste suficiente para poder caracterizar la posición de las trazas, girando la muestra tan sólo 1°, por lo

tanto, no consideraremos desorientación respecto del eje de zona en primera aproximación. Finalmente, tomando una desviación de 45° con respecto a las direcciones $\langle 011 \rangle$ en el eje $[100]$ y un ángulo φ de $\approx 40^\circ$ con respecto a la dirección de crecimiento en $[011]$ XTEM, hemos obtenido (304), (101) y (403), como posibles índices de Miller de la superficie desconocida. Esta indeterminación emerge de la dispersión de valores de φ en las proyecciones en $[011]$. Si consideramos que las dislocaciones observadas en sección planar, pueden ser caracterizadas como dislocaciones mixtas ("screw") en la dirección $\langle 101 \rangle$ (a partir de las condiciones de extinción determinadas), entonces podemos concluir que el plano (101) es la solución más probable.

3.6.4 DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

A partir de las observaciones en sección planar, (franjeas de interferencia semejantes a las de SF, pero en las direcciones $\langle 010 \rangle$), podríamos pensar que el contraste de la estructura tipo II se debe a la diferencia de fase inducida por una traslación rígida de un fragmento del cristal⁸⁶, con unos planos de deslizamiento distintos de los $\{111\}$. El hecho de que la apariencia de este defecto en XTEM, sea muy diferente de las líneas oscuras abruptas orientadas según las direcciones $\langle 211 \rangle$, propias de los defectos de apilamiento en los planos $\{111\}$ (Fig. 3.34), no es razón suficiente para descartar esta traslación espacial como origen de la estructura. Sin embargo, las imágenes de difracción por haz convergente (CBED)¹⁰⁴ (Fig. 3.36) tomadas justo sobre la región de las franjas, muestra una enorme distorsión tanto de las líneas de HOLZ como de las interferencias de espesor en el interior del disco de difracción, lo cual muestra que el contraste no se debe a un fallo de apilamiento simple¹⁰⁵ sino a un defecto mucho más complejo.

Cherns et al.¹⁰⁶ han observado unas líneas de contraste muy semejantes a las descritas, en capas de InGaAsP crecidas sobre InP, asociándolas a la diferencia de fase introducida por la presencia de precipitados enriquecidos en Ga-P, alargados en la dirección de crecimiento y localizados en la superficie de la capa. Nuestras observaciones en sección transversal no han mostrado evidencia alguna de la formación de este tipo de agregados.

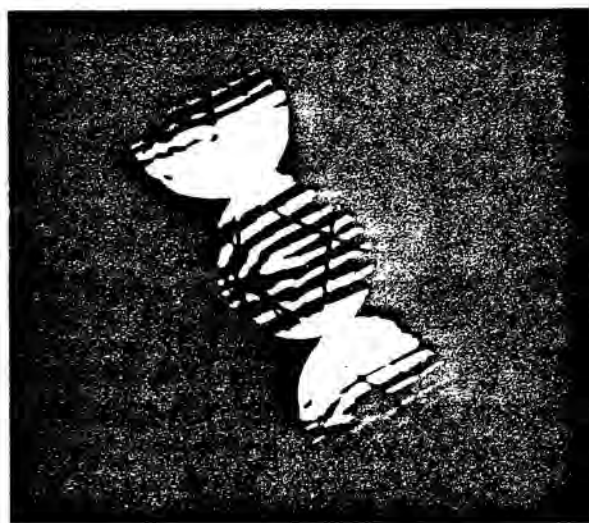


FIG. 3.36. Imagen de difracción por haz convergente en el eje de zona (100). Las líneas HOLZ y las interferencias de grosor en el interior del disco de difracción presentan una gran distorsión.

De la misma forma que la estructura tipo I estaba claramente asociada a los precipitados en la interficie, en este caso, hemos puesto de manifiesto que la estructura tipo II, está muy relacionada con las dislocaciones. Esto queda patente en la figura 3.33, en la que también se puede comprobar la existencia de regiones de la muestra libres tanto de dislocaciones, como de inhomogeneidades de contraste. Así, hemos considerado que el origen de esta estructura es el mismo que el razonado para el caso anterior, es decir inhomogeneidades de composición debido a la segregación favorecida en el entorno de las dislocaciones.

En resumen, podemos tener varios efectos superpuestos. Por un lado, el incremento de T_g favorece la migración de los átomos que alcanzan la superficie de crecimiento a la vez que aumenta la inestabilidad del compuesto que, recordemos, se ve sometido a la existencia de un gap de miscibilidad. En segundo lugar, los fenómenos de segregación y desorción a alta temperatura, al igual que la difusión de las especies, son procesos que se ven favorecidos en el entorno de regiones sometidas a esfuerzo, como por ejemplo precipitados y en este caso, dislocaciones^(*). Como consecuencia, la difusión de los elementos en estas zonas, en las que además sus coeficientes de incorporación se ven modificados, provoca inhomogeneidades de composición en los planos adyacentes a los defectos, responsables de las irregularidades de contraste que se observan en las imágenes de TEM.

* En este caso particular no hemos podido determinar con exactitud la causa de la nucleación de las dislocaciones, aunque bien podrían haberse originado cerca de la interficie, donde existían capas de composición variable tal como hemos señalado. No obstante, hemos considerado oportuno mostrar estos resultados con cierto detalle, puesto que, a pesar de las indeterminaciones comentadas y de las aproximaciones realizadas en el análisis de las trazas, creemos que constituye un claro ejemplo a favor de las hipótesis desarrolladas en el apartado 3.5., concretamente en cuanto a la segregación entorno a zonas sometidas a esfuerzo.

3.7 CONCLUSIONES GENERALES

En este capítulo hemos descrito los resultados de la caracterización estructural mediante microscopía electrónica de transmisión, de capas de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ epitaxiadas por MBE, sobre sustratos (100) de InP. Entre los distintos parámetros que determinan la calidad cristalina de la epicapa, hemos destacado el tratamiento de limpieza de la superficie del sustrato previa a la epitaxia del InAlAs y la temperatura de crecimiento de las capas.

Preparación del sustrato:

- * Tras la comparación de los distintos tratamientos químicos de limpieza se ha analizado la influencia de la temperatura de desorción del óxido de pasivación T_h , en una atmósfera de sobrepresión de As, sobre la calidad estructural del InAlAs.
- * Un calentamiento a 500°C resulta insuficiente. Se observan restos de óxido y rugosidad en la interficie, que facilitan la formación de defectos bidimensionales.
- * La activación de la migración atómica superficial para temperaturas del sustrato mayores, permite la difusión de los elementos hacia sitios preferenciales, disminuyendo la probabilidad de formación de vacantes e incorporación de impurezas, favoreciendo un crecimiento bidimensional. Se reducen así las densidades de defectos.
- * Hemos establecido que un tratamiento térmico a la temperatura $T_h = 530^\circ\text{C}$, para el que se observa una transición a una reconstrucción 4×2 de la superficie del InP, proporciona un frente de crecimiento óptimo para la posterior epitaxia del InAlAs.

Temperatura de crecimiento:

- * Tras el análisis mediante TEM de capas de InAlAs crecidas en el rango de temperaturas $300^\circ \leq T_g \leq 590^\circ$, y las posteriores correlaciones con los resultados de las caracterizaciones ópticas y eléctricas, hemos determinado que la temperatura óptima para el crecimiento de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ en una atmósfera de sobrepresión de As, es 530°C . A esta T_g , se tiene un material de una gran calidad sin necesidad de aporte adicional de In para compensar la pérdida por desorción.

- * A T_g muy bajas, se observan unas densidades muy altas de dislocaciones filiformes (10^{10} cm^{-2}) coexistiendo con una estructura maclada preferentemente en los planos $\{1\bar{1}1\}$. La asimetría en la formación de estas micromaclas se ha atribuido a la anisotropía espacial de crecimiento entre las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$. La nucleación de estos defectos es debida a la limitación cinética de la epitaxia a esta T_g tan extrema.
- * En el rango $440^\circ\text{C} \leq T_g < 530^\circ\text{C}$, se observa una disminución progresiva de las densidades de defectos y un aumento de la asimetría entre las densidades de fallos de apilamiento que afectan a los planos $\{1\bar{1}1\}$ y $\{1\bar{1}\bar{1}\}$. Hemos explicado la existencia de este tipo preferencial de defectos en base a la disociación de las dislocaciones mixtas de 60° , bajo la influencia del campo de esfuerzos inducido por la capa de InAs que se forma sobre el InP, tras el proceso de limpieza. Se ha atribuido la asimetría, a las distintas barreras de fricción que afectan a las dislocaciones parciales según provengan de una dislocación en el sistema $[011]\{1\bar{1}1\}$ ó en $[01\bar{1}]\{1\bar{1}\bar{1}\}$. Hemos comprobado que la disociación es un fenómeno activado térmicamente y se ha determinado una energía de activación de 1.9 eV para la formación y movimiento de las parciales.
- * En el rango $530 < T_g \leq 590^\circ\text{C}$, hemos puesto de manifiesto la ocurrencia de segregación y desorción de In, fenómenos muy estudiados mediante otras técnicas de caracterización. Estos procesos se ven activados en el entorno de centros localizados de deformación como por ejemplo, en núcleos tridimensionales de InAs formados al aumentar el espesor de la capa de InAs a medida que T_g crece, o también en los planos adyacentes a las dislocaciones. Hemos presentado la evidencia de que estos procesos pueden dar lugar a una estructura compleja, no necesariamente homogénea en toda la epicapa, con formación de precipitados e inhomogeneidades de composición incluso a nivel microscópico. De alguna forma se ha establecido un puente entre los resultados analíticos y numéricos de estas otras técnicas de caracterización y simulación, con la visualización directa de la morfología del material epitaxiado. En este sentido, la microscopía electrónica constituye una herramienta casi indispensable, para confirmar las interpretaciones de los resultados de otras técnicas experimentales de caracterización con mucho mayor acierto.

REFERENCIAS

- [1] G.B. Stringfellow. "Fundamental aspects of vapor growth and epitaxy". *J. Cryst. Growth* **115**, 1 (1991).
- [2] N. Inoue. "MBE monolayer growth control by in-situ electron microscopy". *J. Cryst. Growth* **111**, 75 (1991).
- [3] H. Seki y A. Koukitu. "Solid composition of alloy semiconductors grown by MOVPE, MBE, VPE and ALE". *J. Cryst. Growth* **98**, 118 (1989).
- [4] B.A. Joyce, J. Zhang, T. Shitara, J.H. Neave, A. Taylor, S. Armstrong, M.E. Pemble y C.T. Foxon. "Dynamics and kinetics of MBE growth". *J. Cryst. Growth* **115**, 338 (1991).
- [5] J.C. Vlcek y C.G. Fonstad. "Precise computer control of the MBE process - application to graded InGaAlAs/InP alloys". *J. Cryst. Growth* **111**, 56 (1991).
- [6] P.A. Maki, S.C. Palmateer, A.R. Calawa y B.R. Lee. "Elimination of flux transients in molecular beam epitaxy". *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**, 564 (1986).
- [7] P.A. Chilton, W.S. Truscott y Y.F. Wen. "Elimination of the flux transients from molecular-beam epitaxy source cells following shutter operation". *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 1099 (1988).
- [8] X. Zhang y E. Staton-Bevan. "A microstructural study of oval defects in III-V semiconductor epitaxial layers grown by MBE on GaAs (001)". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 211 (1989).
- [9] A.Y. Cho. "Advances in molecular beam epitaxy (MBE)". *J. Cryst. Growth* **111**, 1 (1991).
- [10] N. Chand. "A simple method for elimination of gallium-source related oval defects in molecular beam epitaxy of GaAs". *Appl. Phys. Lett.* **56**, 466 (1990).
- [11] W.T. Tsang. "A review of CBE, MOMBE and GSMBE". *J. Cryst. Growth* **111**, 529 (1991).
- [12] H. Asonen, K. Rakennus, K. Tappura, M. Hovinen y M. Pessa. "Growth of InP, InGaAs, and InGaAsP on InP by gas-source molecular beam epitaxy". *J. Cryst. Growth* **105**, 101 (1990).
- [13] K. Tappura. "Incorporation of group V elements in gas-source molecular beam epitaxy of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ with $x \approx 0.15$ and $y \approx 0.33$ ". *J. Cryst. Growth* **123**, 133 (1992).
- [14] M. Lambert, A. Péralès, R. Vergnaud y C. Starck. "High-purity InP grown by gas source molecular beam epitaxy (GSMBE)". *J. Cryst. Growth* **105**, 97 (1990).
- [15] J.M. Gérard, J.Y. Marzin y B. Jusserand. "Modulated molecular beam epitaxy: a successful route toward high quality highly strained heterostructures". *J. Cryst. Growth* **111**, 205 (1991).
- [16] F. Briones y A. Ruiz. "Atomic layer molecular beam epitaxy (ALMBE): growth kinetics and applications". *J. Cryst. Growth* **111**, 194 (1991).
- [17] Y.C. Chen, P.K. Bhattacharya y J. Singh. "Strained layer epitaxy of InGaAs by MBE and migration enhanced epitaxy - comparison of growth modes and surface quality". *J. Cryst. Growth* **111**, 228 (1991).
- [18] N. Takeyasu, H. Asahi, S.J. Yu, K. Asami, T. Kaneko y S. Gonda. "Gas source MEE (migration enhanced epitaxy) growth of InP". *J. Cryst. Growth* **111**, 502 (1991).
- [19] D.I. Westwood, D.A. Woolf y R.H. Williams. "Growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaAs (001) by molecular beam epitaxy". *J. Cryst. Growth* **98**, 782 (1989).
- [20] "Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging Surfaces". Ed. P.K. Larsen y P.J. Dobson. *NATO Asi Series*, **B188** (1988).
- [21] M.G. Lagally, D.E. Savage y M.C. Tringides. "Diffraction from disordered surfaces: an overview". *NATO Asi Series* **B188**, 139 (1988).

- [22] I. Tanaka y S. Ohkouchi. "GaAs heteroepitaxial growth on an InP (001) substrate". *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L 1662 (1991).
- [23] G. Hollinger, D. Gallet, M. Gendry, C. Santinelli y P. Viktorovitch. "Structural and chemical properties of InAs layers grown on InP(100) surfaces by arsenic stabilization". *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**, 832 (1990).
- [24] S. Ohkouchi y I. Tanaka. "Scanning tunneling microscopy of GaAs-on-InP heteroepitaxial growth". *Ultramicroscopy* **42-44**, 771 (1992).
- [25] J.H. Neave, P.J. Dobson, B.A. Joyce y J. Zhang. "Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces-a new approach to surface diffusion measurements". *Appl. Phys. Lett.* **47**, 100 (1985).
- [26] M.D. Pashley. "Electron counting model and its application to island structures on molecular-beam epitaxy grown GaAs(001) and ZnSe(001)". *Phys. Rev.* **B40**, 10 481 (1989).
- [27] D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup y L.E. Swartz. "Surface reconstructions of GaAs(100) observed by scanning tunneling microscopy". *Phys. Rev.* **B41**, 5701 (1990).
- [28] D.J. Chadi. "Atomic structure of GaAs(100)-(2x1) and (2x4) reconstructed surfaces". *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 834 (1987).
- [29] S. Froyen y A. Zunger. "Surface reconstructions and surfaces energies of monolayer-coverage cation-terminated $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ (001) surfaces". *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 2176 (1991).
- [30] S. Ohkouchi y I. Tanaka. "Observation of the InP surface thermally cleaned in an arsenic flux using a scanning tunneling microscope". *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1588 (1991).
- [31] P. Moriarty y G. Hughes. "An investigation of the early stages of native oxide growth on chemically etched and sulfur-treated GaAs(100) and InP(100) surfaces by scanning tunnelling microscopy". *Ultramicroscopy* **42-44**, 956 (1992).
- [32] J. Massies, J.F. Rochette, P. Etienne, P. Delescluse, A.M. Huber y J. Chevrier. "Characterization of $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ and $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ layers grown lattice matched on InP by molecular beam epitaxy". *J. Cryst. Growth* **64**, 101 (1983).
- [33] A. Christou. "Growth of lattice matched InGaAs/InAlAs HEMT layers". *Technical report WP111, ESPRIT Basic Research Action n° 3086*, (1990).
- [34] R.H. Williams. "Growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ layers by MBE. Alloy clustering in InAlAs". *Technical report WP111, ESPRIT Basic Research Action n° 3086*, (1990).
- [35] F. Peiró. "Análisis estructural por microscopía electrónica de transmisión de capas de InGaAs y InAlAs crecidas por MBE sobre InP". Memoria del trabajo de investigación de tercer ciclo. Barcelona (1990).
- [36] A. Watanabe, T. Isu, M. Hata y Y. Katayama. "Investigation of InP surface under arsenic pressure using RHEED-TRAXS". *J. Cryst. Growth* **115**, 371 (1991).
- [37] T. Mizutani y K. Hirose. "High mobility GaInAs thin layers grown by molecular beam epitaxy". *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L119 (1985).
- [38] F. Peiró, A. Cornet, A. Herms, J.R. Morante y A. Georgakilas. "Dependence of the defects present in InAlAs/InP on the substrate temperature". *I Coloquio Franco-Ibérico de Microscopía Electrónica* **1**, 284, Ed. Univ. Barcelona (1991).
- [39] F. Peiró, A. Cornet, A. Herms, J.R. Morante, A. Georgakilas, G. Halkias. "Influence of the desorption and growth temperatures on the crystalline quality of MBE InAlAs layers". *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 2148 (1992).
- [40] A. Georgakilas, K. Zekentes, N. Kornilios, G. Halkias, A. Dimoulas, A. Christou, F. Peiró, A. Cornet, T. Benyattou, A. Tabata y G. Guillot. "Suppression of the kink effect in InGaAs/InAlAs HEMT's grown by MBE by optimizing the InAlAs buffer layer". *Proc. "4th Conf. on Indium Phosphide and Related Materials"*, Newport, RI, USA, April 21-24, 1992. p. 97 (IEEE, New York 1992).

- [41] D.C. Radulescu, G.W. Wicks, W.J. Schaff, A.R. Calawa y L.F. Eastman. "Influence of substrate misorientation on defect and impurity incorporation in GaAs/AlGaAs heterostructures grown by molecular-beam epitaxy". *J. Appl. Phys.* **63**, 5115 (1988).
- [42] A. Georgakilas, G. Halkias, A. Christou, N. Kornilios, C. Papavassiliou, K. Zekentes, G. Konstantinidis, F. Peiró, A. Cornet, S. Ababou, A. Tabata and G. Guillot, Proc. "A comprehensive optimization of InAlAs molecular beam epitaxy for InGaAs/InAlAs HEMT technology". A publicar en *J. Electrochem. Soc.* (1992).
- [43] Y. Arima y T. Irisawa. "Influence of surface diffusion on the structure of growing crystal surface". *J. Cryst. Growth* **115**, 428 (1991).
- [44] J. Singh, S. Dudley, B. Davies y K.K. Bajaj. "Role of kinetics and thermodynamics in alloy clustering and surface quality in InAlAs grown by molecular beam epitaxy: consequences for optical and transport properties". *J. Appl. Phys.* **60**, 3167, (1986).
- [45] F. Turco y J. Massies. "Strain-induced In incorporation coefficient variation in the growth of $Al_{1-x}In_xAs$ alloys by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1989 (1987).
- [46] P.R. Berger, P.K. Bhattacharya y J. Singh. "Comparative study of the growth processes of GaAs, AlGaAs, InGaAs and InAlAs lattice matched and nonlattice matched semiconductors using high-energy electron diffraction". *J. Appl. Phys.* **61**, 2856 (1987).
- [47] E.G. Scott, D.A. Andrews y G.J. Davies. "MMBE growth of Ga-Al-In-As ternary and quaternary alloy compositions". *J. Cryst. Growth* **81**, (1987).
- [48] F.D. Welch, G.W. Wicks, L.F. Eastman, P. Parayantal y F.H. Pollak. "Improvement of optical characteristics of $Al_{0.48}In_{0.52}As$ grown by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **46**, 169 (1985).
- [49] S.A. Brown, M.J. Delaney y J. Singh. "The effect of inhibited growth kinetics on GaInAs and AlInAs alloy and interface quality". *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 384 (1989).
- [50] G.J. Davies, T. Kerr, C.G. Tuppen, B. Wakefield y D.A. Andrews. "The growth and characterization of nominally undoped $Al_{1-x}In_xAs$ grown by molecular beam epitaxy". *J. Vac. Sci. Technol.* **B2**, 219 (1984).
- [51] J.P. Praseuth, L. Goldstein, P. Hénoc, J. Primot y G. Danan. "Investigation of crystalline and optical properties of $Al_{0.48}In_{0.52}As$ grown by molecular beam epitaxy". *J. Appl. Phys.* **61**, 215 (1987).
- [52] A. Claverie, K.M. Yu, W. Swider, Z. Liliental-Weber, M. O'Keefe, P. Kilaas, J. Pamulapati y P.K. Bhattacharya. "Structural characterization of low-temperature molecular beam epitaxial $In_{0.52}Al_{0.48}As/InP$ heterolayers". *Appl. Phys. Lett.* **60**, 989 (1992).
- [53] R.A. Metzger, A.S. Brown, W.E. Stanchina, M. Lui, R.G. Wilson, T.V. Kargodorian, L.G. McCray y J.A. Henige. "Growth and characterization of low temperature InAlAs". *J. Cryst. Growth* **111**, 445 (1991).
- [54] F. Turco, J.C. Guillaume y J. Massies. "Thermodynamic analysis of the molecular beam epitaxy of AlInAs alloys". *J. Cryst. Growth* **88**, 282 (1988).
- [55] E. Tournié, Y.H. Zang y K. Ploog. "High-quality $Al_{0.48}In_{0.52}As$ grown by molecular beam epitaxy at high InP- substrate temperature". *Mat. Lett.* **11**, 343 (1991).
- [56] M.J. Ekenstedt y T.G. Andersson. "A mechanical probe for accurate substrate temperature measurements in molecular beam epitaxy". *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 1605 (1991).
- [57] W.S. Lee, G.W. Yoffe, D.G. Schlom y J.S. Harris, Jr.. "Accurate measurement of MBE substrate temperature". *J. Cryst. Growth* **111**, 131 (1991).
- [58] A. Georgakilas, A. Christou, G. Halkias, K. Zekentes, N. Kornilios, A. Dimoulas, F. Peiró, A. Cornet, A. Tabata, T. Bonyattou y G. Guillot. "Growth temperature optimization for InAlAs molecular beam epitaxy". *Proc. of 181st Electrochemical. Soc. Meeting.*, 141. Ed. D.N. Buckley y V. Swaminathan (St. Louis, 1992) USA.

- [59] F. Peiró, A. Cornet, A. Herms, J.R. Morante, A. Georgakilas y G. Halkias. "Dependence of the defects present in InAlAs/InP on the substrate temperature". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **240**, 189 (1992).
- [60] F. Peiró, A. Cornet, A. Herms, J.R. Morante, A. Georgakilas y G. Halkias. "Influence of the growth temperature on the presence of composition inhomogeneities in $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ layers grown by MBE on InP substrates". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **263**, 101 (1992).
- [61] K.L. Kavanagh, M.A. Capano, L.W. Hobbs, J.C. Barbour, P.M.J. Marée, W. Schaff, J.W. Mayer, D. Petit, J.M. Woodall, J.A. Stoscio y R.M. Feenstra. "Asymmetries in dislocations densities, surface morphology, and strain of GaInAs/GaAs single heterolayers". *J. Appl. Phys.* **64**, 4843 (1988).
- [62] N. G. Chu, S. Nakahara, R.F. Karlicek, K.E. Strege, D. Mitcham y W.D. Johnston, Jr.. "Defect structure in III-V compound semiconductors: Generation and evolution of defect structures in InGaAs and InGaAsP epitaxial layer grown by hydride transport vapor-phase epitaxy". *J. Appl. Phys.* **59**, 3441, (1986).
- [63] M. Tamura, A. Hashimoto y Y. Nakatsugawa. "Threading dislocations in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ system". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **240**, 123 (1992).
- [64] Y. Horikoshi, H. Yamaguchi, F. Briones y M. Kawashima. "Growth process of III-V compound semiconductors by migration-enhanced epitaxy". *J. Cryst. Growth* **105**, 326 (1990).
- [65] F. Ernst y P. Pirouz. "Formation of planar defects in the epitaxial growth of GaP on Si substrate by metal organic chemical-vapor deposition". *J. Appl. Phys.* **64**, 4526 (1988).
- [66] D. Gerthsen, F.A. Ponce, G.B. Anderson y H.F. Chung. "Structure of the (100) GaAs on GaP interface". *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 1310 (1988).
- [67] G.A. Rozgony, P.M. Petroff y M.B. Panish. "Control of lattice parameters and dislocations in the system $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}/\text{GaAs}$ ". *J. Cryst. Growth* **27**, 106 (1974).
- [68] M. Neuberger. "Handbook of Electronic Materials" Vol. 2 "III-V Semiconducting Compounds". Plenum, New York (1971).
- [69] P.M.J. Marée, J.C. Barbour, J.F. Van der Veen, K.L. Kavanagh, C.W.T. Bulle-Lieuwma y M.P.A. Viegars. "Generation of misfit dislocations in semiconductors". *J. Appl. Phys.* **62**, 4413 (1987).
- [70] C. Gianini, L. Tapfer, E. Tournié, Y.H. Zhang y K.H. Ploog. "Analysis of epitaxial $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ and $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{As}/\text{InP}$ interface region by high resolution x-ray diffraction". *Appl. Phys. Lett.* **62**, 149 (1993).
- [71] D. Gerthsen, D.K. Biegelsen, F.A. Ponce y J.C. Tramontana. "Misfit dislocations in GaAs heteroepitaxy on (001) Si". *J. Cryst. Growth* **106**, 157 (1990).
- [72] J.E. Oh, P.K. Bhattacharya, Y.C. Chen, O.Aina y M. Mattingly. "The dependence of the electrical and optical properties of molecular beam epitaxial $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ on growth parameters: interplay of surface kinetics and thermodynamics". *J. Electr. Mat.* **19**, 435 (1990).
- [73] E. A. Fitzgerald, D.G. Ast, P.D. Kirchner, G.D. Petit y J.W. Woodall. "Structure and recombination in InGaAs/GaAs heterostructures". *J. Appl. Phys.* **63**, 693 (1988).
- [74] M. Grundmann, U. Lienert, D. Bimberg, A. Fischer-Colbi y J.N. Miller. "Anisotropic and inhomogeneous strain relaxation in pseudomorphic $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum wells". *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1765 (1989).
- [75] B.R. Bennet y J.A. del Alamo. "Index of refraction anisotropy in InGaAs/InP heterostructures measured by ellipsometry". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **160**, 713 (1990).
- [76] D. Morris, Q. Sun, C. Lacelle, A. P Roth, J.L. Brebner, M. Simard-Normandin y K. Rajan. "Structure property anisotropy in lattice-mismatched single heterostructures". *J. Appl. Phys.* **71**, 2321 (1992).
- [77] B.A. Fox and W. A. Jesser. "Investigation of the asymmetric misfit dislocation morphology in epitaxial layers with the zinc-blende structure". *J. Appl. Phys.* **68**, 2739 (1990).

- [78] D.C. Radulescu, G.W. Wicks, W.J. Schaff, A.R. Calawa y L.F. Eastman. "Anisotropic transport in modulation-doped quantum well structures". *J. Appl. Phys.* **61**, 2301 (1987).
- [79] S.F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel, C. Choi y N. Otsuka. "Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon". *J. Appl. Phys.* **68**, R31 (1990).
- [80] K. Ohta, T. Kojima y T. Nakagawa. "Anisotropic surface migration of Ga atoms on GaAs (001)". *J. Cryst. Growth* **95**, 71 (1989).
- [81] Y. Androussi, G. Vanderschaeve y A. Lefebvre. "Mobility of $1/6 \langle 112 \rangle$ partial dislocations under high stress in GaAs and the influence of doping". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **87**, 291 (1987).
- [82] F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, A. Georgakilas, K. Zekentes y G. Halkias. "Interface defects and inhomogeneities induced by alloy clustering in InAlAs buffer layers grown on InP". *Appl. Surf. Sci.* **65-66**, 447 (1993).
- [83] F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, A. Georgakilas y A. Christou. "Quasi-periodic contrast inhomogeneities induced by clusters in the $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{InP}$ interface". *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2265 (1993).
- [84] S. Nakahara, S.N. Chu y R.A. Stall. "Burgers vector determination of V-shaped dislocations in InGaAs layers grown on (100) InP substrates". *Phil. Mag.* **A53**, 403 (1986).
- [85] F. Peiró, A. Cornet y J.R. Morante. "On the origin of the contrast inhomogeneities found on $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ layers grown on InP substrates at high temperatures". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Fall Meeting (1992).
- [86] P.B.Hirsch, A. Bowie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley y M.J. Whelan. "*Electron Microscopy of Thin Crystals*". Ed. London Butterworths (1967).
- [87] C.T. Foxon y B.A. Joyce. "Surface processes controlling the growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ and $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ alloy films by MBE". *J. Cryst. Growth* **44**, 75 (1978).
- [88] R. Houdré, F. Gueissaz, M. Gailhanou, J.D. Ganière, A. Rudra y M. Illegems. "Characterization of InGaAs and InAlAs layers on InP by four-crystal high resolution X-Ray diffraction and wedge transmission electron microscopy". *J. Cryst. Growth* **111**, 456 (1991).
- [89] J.P. Reithmaier, H. Riechert, H. Schlötterer y G. Weimann. "Indium desorption during MBE growth of strained InGaAs layers". *J. Cryst. Growth* **111**, 407 (1991).
- [90] W. Lee y C.G. Fonstad. "The growth of high mobility InGaAs and InAlAs layers by molecular beam epitaxy". *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**, 536 (1986).
- [91] T. Mozume y I. Ohbu. "Desorption of indium during the growth of GaAs/InGaAs/GaAs heterostructures by molecular beam epitaxy". *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3277 (1992).
- [92] J. Zhang, E.M. Gibson, C.T. Foxon y B.A. Joyce. "Modulated molecular beam study of group III desorption during growth by MBE". *J. Cryst. Growth* **111**, 93 (1991).
- [93] K.R. Evans, C.E. Stutz, D.K. Lorange y R.L. Jones. "Cation incorporation rate limitations in molecular-beam epitaxy: Effects of strain and surface composition". *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 259 (1989).
- [94] K.R. Evans, C.E. Stutz, D.K. Lorange y R.L. Jones. "Effects of strain and surface reconstruction on the kinetics of indium incorporation in MBE growth of InAs". *J. Cryst. Growth* **95**, 197 (1989).
- [95] E. Tournié, Y.H. Zhang, N.J. Pulsford y K. Ploog. "Structural and optical properties of $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ layers grown on InP by molecular beam epitaxy: Influence of the substrate temperature and of a buffer layer". *J. Appl. Phys.* **70**, 7362 (1991).
- [96] S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev y N.N. Ledentsov. "Thermodynamic analysis of segregation effects in molecular beam epitaxy". *J. Cryst. Growth* **104**, 345 (1990).
- [97] J.M. Moison, F. Houzhay, F. Barthe, J.M. Gérard, B. Jusserand, J. Massies y F.S. Turco-Sandroff. "Surface segregation in III-V alloys". *J. Cryst. Growth* **111**, 141 (1991).

- [98] Y. Iimura, K. Nagata, Y. Aoyagi y S. Namba. "Surface segregation of indium during growth of InGaAs in chemical beam epitaxy". *J. Cryst. Growth* **105**, 230 (1990).
- [99] K. Woodbridge, K.J. Moore, N.L. Andrew y P.F. Fewster. "Indium incorporation in GaInAs/GaAs quantum wells grown on GaAs ". *J. Cryst. Growth* **111**, 339 (1991).
- [100] S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev y N.N. Ledentsov. "Thermodynamic analysis of segregation effects in MBE of $\text{A}^{\text{III}}\text{-B}^{\text{V}}$ compounds". *J. Cryst. Growth* **111**, 151 (1991).
- [101] D.A. Porter, K.E. Easterling. "*Phase Transformation in Metals and Alloys*", Ed. Van Nostran Reinhold, UK (1981).
- [102] F. Peiró, A. Cornet y J.R. Morante. "Stacking fault-like fringes along $\langle 010 \rangle$ directions observed in $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ layers on the (100) zone axis". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Spring Meeting, San Francisco (1993).
- [103] J.W. Eddington. "*Electron Diffraction in the Electron Microscope*", Philips. Technical Library (1975).
- [104] P.E. Champness. "Convergent beam electron diffraction". *Miner. Mag.* **51**, 33 (1987).
- [105] M. Tanaka y T. Kaneyama. "Identification of lattice defects by convergent-beam electron diffraction". *Jeol News* **27E**, 40 (1989).
- [106] D. Cherns, P.D. Greene, A. Hainsworth, A.R. Preston. "Phase separation in GaInAsP epitaxial layers". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **87**, 83 (1987).

[78]

[79]

[80]

[81]

[82]

[83]

[84]

[85]

[86]

[87]

[88]

[89]

[90]

[91]

[92]

[93]

[94]

[95]

CAPÍTULO IV

FENÓMENOS DE ESTABILIZACIÓN EN EL DOMINO DE INMISCIBILIDAD EN EL SISTEMA $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$

4.1 OPTIMIZACIÓN DEL CRECIMIENTO DE $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$

En el capítulo anterior, se han determinado las condiciones óptimas para el crecimiento de InAlAs con adaptación al InP. Hemos finalizado pues, la primera etapa de fabricación de un dispositivo funcional, es decir, la obtención de una capa tampón crecida sobre el sustrato. Lógicamente, el siguiente paso debería ser el estudio de las capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de composición variable, que de hecho configurarían el núcleo del transistor HEMT. No obstante, resulta indispensable un análisis previo del crecimiento de InGaAs directamente sobre el InP, con el objeto de optimizar también los parámetros que puedan afectar a la calidad estructural de la capa epitaxiada.

Entre estos parámetros, destaca nuevamente la temperatura de crecimiento. La influencia de las variaciones de T_g en la morfología del InGaAs fue analizada en el laboratorio de Cardiff tanto eléctrica como estructuralmente, mediante mediciones de efecto Hall y DCXD¹. Se crecieron capas de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, de 2 μm de espesor a una velocidad de 0.85 $\mu\text{m}/\text{h}$, en un rango de temperaturas entre 510°C-560°C. Los resultados principales fueron los siguientes:

- * No se determinó una influencia notable de T_g sobre los valores de FWHM de la caracterización DCXD.
- * Ligera mejora de las propiedades eléctricas hacia los límites más bajos del rango de temperaturas estudiado.
- * Desorción significativa de In para $T_g > 550^\circ\text{C}$.
- * Temperatura óptima de crecimiento 515°C .

Tras estas caracterizaciones previas, pasaremos al estudio del crecimiento de capas deformadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Antes de estudiar la dependencia del espesor crítico y los mecanismos de relajación de los esfuerzos, con la desadaptación entre capa y sustrato, conviene analizar las posibles consecuencias de la existencia del dominio de miscibilidad para las combinaciones III-V, sobre el modo de crecimiento y la morfología final de la epicapa. Así, en este capítulo desarrollaremos la problemática concerniente a la existencia de modulaciones de composición, separación de fases y superestructuras ordenadas en el crecimiento epitaxial del $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE CAPAS DE $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$

4.2.1 DETALLES EXPERIMENTALES

MUESTRA	t (μm)	Λ (nm)
A	0.29	405
B	0.49	365
C	0.74	320
D	0.98	240
E	1.96	235

TABLA 4.1. Espesor de las capas de $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$ y valores de la longitud de onda Λ de la modulación de contraste.

a $T_g = 515^\circ\text{C}$. Al igual que en las muestras de InAlAs del capítulo anterior, esta temperatura se determinó mediante la observación por RHEED de la completa desorción del óxido de pasivación de la superficie del InP, y la posterior calibración empleando un pirómetro tipo Ircon V².

El primer grupo de capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ha sido crecido^(*) a una composición fija de $x = 54.3\% \pm 0.2\%$, que corresponde a una deformación ligeramente compresiva ($f = 0.09\%$) con respecto al InP. Antes del crecimiento, los sustratos $(100) \pm 0.5^\circ$ de InP dopados con Fe, fueron sometidos a un ataque químico a 50°C en una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ en la proporción 7:1:1. El espesor t de las capas se sitúa entre $0.3 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$ (tabla 4.1). Para evitar la introducción de artefactos adicionales debido a fluctuaciones no controladas de los parámetros de MBE, todas las capas se obtuvieron en el mismo proceso de crecimiento, y

* Podemos encontrar una descripción detallada del sistema VG Semicon V80H de MBE, utilizado para el crecimiento de todas las estructuras que se analizarán en el presente capítulo, en el trabajo de Westwood et al.² sobre la epitaxia de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre GaAs.

4.2.2 MODULACIÓN DE CONTRASTE EN EL EJE DE ZONA [100]

Primeramente hemos preparado estas muestras de InGaAs para su observación en sección planar en el eje de zona [100], mediante pulido mecánico y bombardeo con Ar^+ , utilizando el soporte refrigerado con nitrógeno líquido. La figura 4.1a muestra la morfología de la superficie de la capa de InGaAs de $0.29 \mu\text{m}$ de espesor, en condición BF y dos haces utilizando la reflexión $g=022$. La característica más notable en este espécimen es la existencia de una estructura casi cuadriculada, formada por unas bandas de contraste oscuro, prácticamente alineadas en las direcciones [010] y [001], y observable también utilizando la reflexión $g=02\bar{2}$ ^{3,4}. La distancia entre bandas paralelas es aproximadamente la misma en toda la superficie, dando lugar a una modulación cuasi-periódica de contraste, cuya longitud de onda, que denominaremos Λ (distancia entre el centro de dos líneas oscuras), es del orden de 400 nm en este caso.

No hemos encontrado diferencias significativas de los valores de Λ entre las dos direcciones $\langle 010 \rangle$. Esta modulación de contraste presenta también unas condiciones muy claras de extinción: cuando las reflexiones más intensas corresponden a los vectores $g=004$ o $g=040$, las bandas de contraste paralelas a g desaparecen (Fig. 4.1b y 4.1c). Este comportamiento indica la presencia de un campo de esfuerzos en las direcciones $\langle 010 \rangle$. El diagrama de difracción de electrones no presenta ninguna variación significativa con respecto al típico difractograma de una red fcc.

Las capas de InGaAs de mayor grosor, también presentan esta modulación cuasi-periódica de contraste, con las mismas orientaciones y condiciones de observación, pero

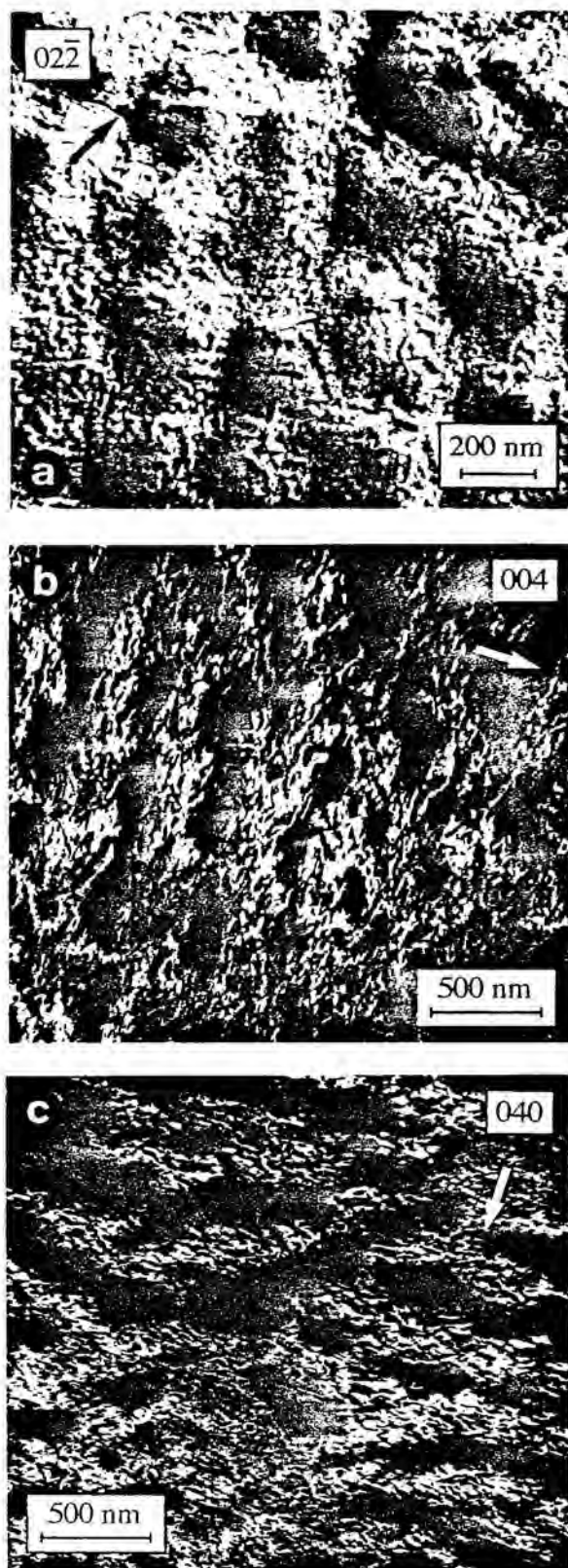


FIG. 4.1. a) Modulación cuasi-periódica de contraste en las direcciones $\langle 011 \rangle$, en la capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.543$) de $0.29 \mu\text{m}$ de espesor. Se observa extinción de las bandas de contraste que son paralelas a la dirección de g para b) $g=004$ y c) $g=040$.

con distinto periodo según el espesor de la capa. Concretamente, la longitud de onda Λ disminuye a medida que aumenta el valor de t (tabla 4.1). Las medidas de Λ corresponden al valor medio determinado sobre una extensión de $\approx 20 \mu\text{m}^2$, con un porcentaje de error de $\approx 10\%$. La figura 4.2 ilustra la dependencia de Λ con el grosor t de la capa. La imagen 4.2a corresponde a la capa de $0.29 \mu\text{m}$ de espesor y la 4.2b a la de $0.49 \mu\text{m}$. En la siguiente muestra ($t=0.74 \mu\text{m}$, Fig. 4.2c), además de que Λ es ya notablemente menor, observamos la presencia de defectos de apilamiento y dislocaciones filiformes. A medida que aumenta t , las densidades superficiales de estos defectos se incrementan. Finalmente, para la capa más gruesa ($t=2 \mu\text{m}$, Fig. 4.2d) tenemos la modulación de contraste de menor Λ , y la más alta densidad de defectos, con $\rho_{\text{SF}}=10^7 \text{ cm}^{-2}$ y $\rho_{\text{TD}}=10^6 \text{ cm}^{-2}$. Cabe destacar, que no se ha observado en ningún caso la presencia de una red ortogonal de dislocaciones perfectas en la interficie, ni siquiera en la muestra de mayor espesor. Por otro lado, las imágenes HRTEM, revelan una interficie plana, y una ausencia completa de restos de contaminación.

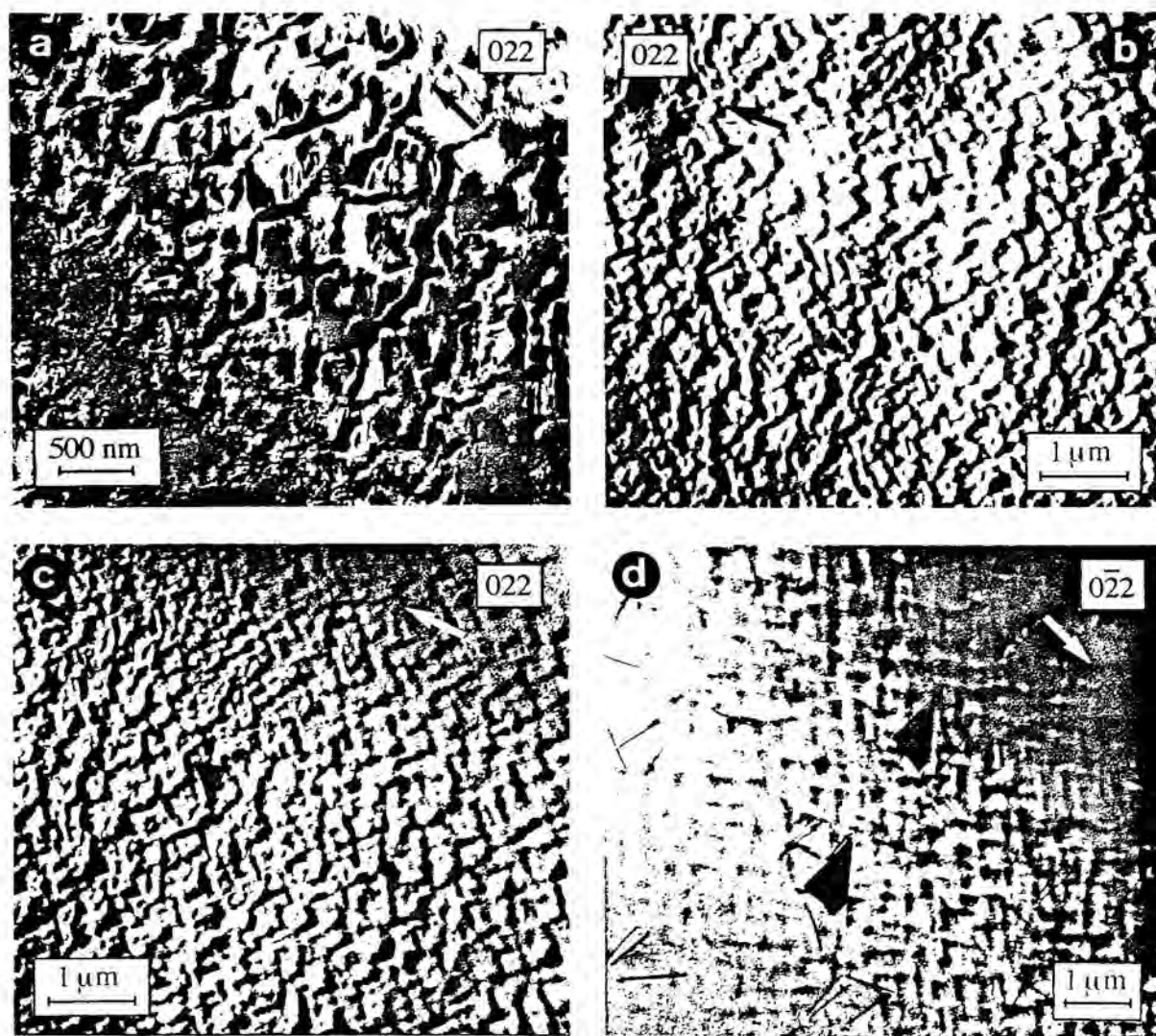


FIG. 4.2. Reducción de la longitud de onda Λ de la modulación de contraste, a medida que aumenta el espesor de la capa: a) $t_A=0.29 \mu\text{m}$, b) $t_B=0.49 \mu\text{m}$, c) $t_C=0.74 \mu\text{m}$ y d) $t_E=1.96 \mu\text{m}$.

4.2.3 EVOLUCIÓN DE LA MODULACIÓN DE CONTRASTE CON LA DISTANCIA A LA INTERFICIE

Con el objetivo de establecer la influencia de la modulación de contraste en la interficie, sobre la generación de defectos en el InGaAs, hemos realizado una observación detallada de la muestras en sección planar, estudiando la evolución de la morfología de la epicapa en función de la distancia al sustrato^{5,6}. En la región cercana a la interficie, la capa de InGaAs se caracteriza por la presencia de la modulación de contraste en las direcciones $\langle 010 \rangle$ con condiciones de extinción para $g=004$ y $g=040$, tal como hemos comentado en el apartado anterior. Para las muestras A y B, esta modulación era visible tanto en las regiones superficiales como en la zona próxima al InP. Sin embargo, en las capas más gruesas no ocurre así.

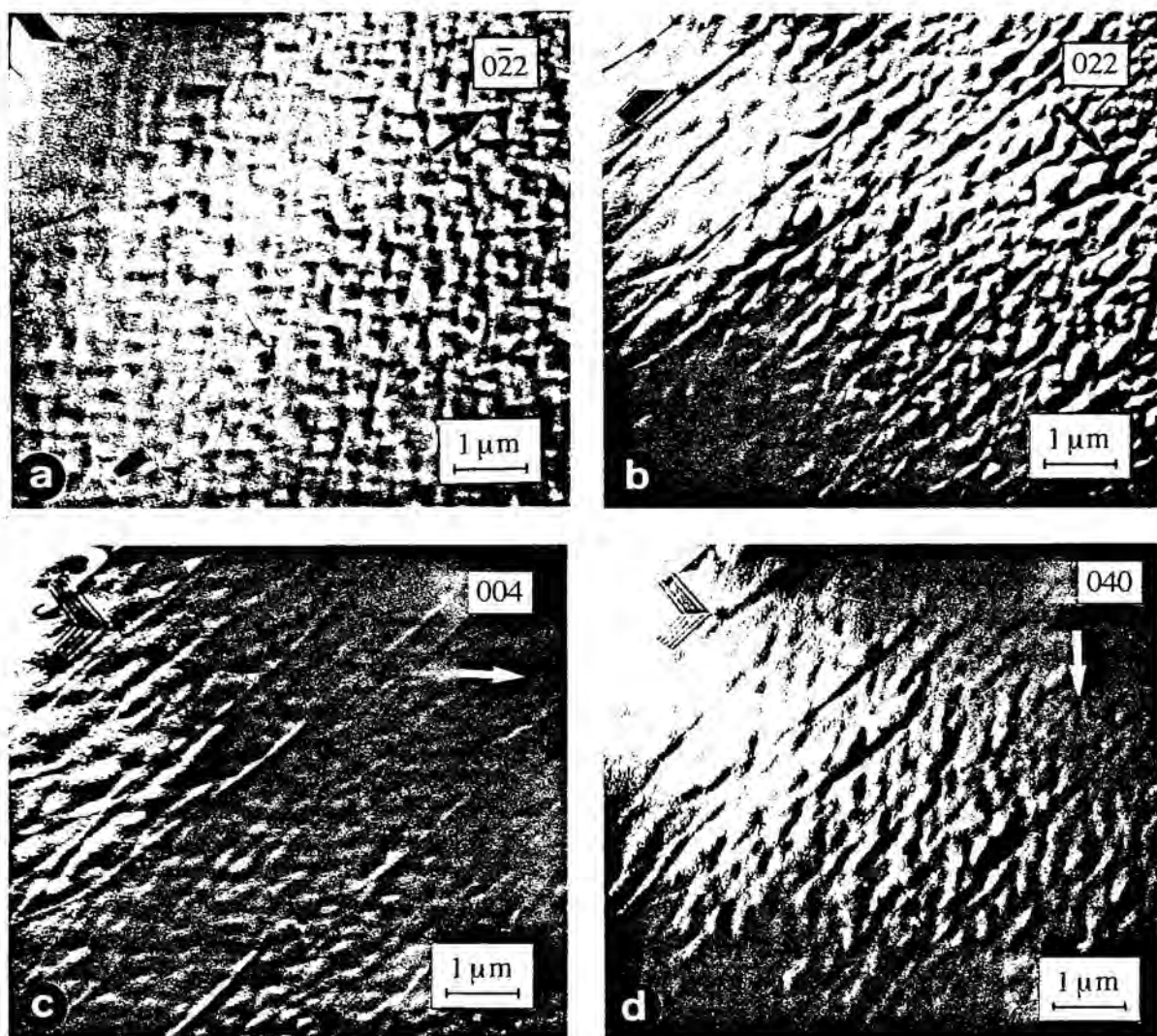


FIG. 4.3. Imágenes BF-dos haces de la capa de InGaAs de la muestra más gruesa ($t_E=1.98 \mu\text{m}$), aproximadamente a 400nm de la interficie. El asterisco marca exactamente el mismo punto de la capa en las cuatro micrografías. a) Modulación de contraste en las direcciones $\langle 010 \rangle$. b) Superpuestas a la modulación, aparecen unas líneas de dislocación en la dirección $[011]$. Para las reflexiones c) $g=004$ y d) $g=040$, se tiene extinción de las bandas de modulación paralelas al vector g . Por el contrario, en ambas reflexiones, las dislocaciones permanecen en fuerte contraste.

Como ejemplo mostraremos los resultados correspondientes a la muestra E, cuyo espesor ($t_E = 1.98 \mu\text{m}$) nos permite comparar la distinta morfología de la capa en la interficie (Fig. 4.2c), en la zona intermedia (Fig. 4.3) y en la región más superficial (Fig. 4.4). En la interficie entre el InGaAs y el InP (fig. 4.2d), observamos la coexistencia de la modulación de contraste y de defectos como fallos de apilamiento y dislocaciones filiformes. Las imágenes de la figura 4.3 han sido tomadas un poco más lejos del sustrato, aproximadamente a unos 400 nm del InP, y exactamente en la misma zona de la muestra (señalada por el asterisco en el límite de las franjas de interferencia de un fallo de apilamiento). La figura 4.3a, en la cual se utilizó la reflexión $g=02\bar{2}$, presenta prácticamente las mismas características que la 4.2d. Como es de esperar, para $g=022$ (Fig. 4.3b), la modulación de contraste continúa siendo visible pero además, se observan ahora una líneas de dislocación orientadas según la dirección $[01\bar{1}]$. Estas dislocaciones permanecen en fuerte contraste también para las reflexiones $g=004$ (Fig. 4.3c) y $g=040$ (Fig. 4.3d), para las que en cambio, se tiene extinción de la modulación de las bandas que son paralelas al vector g (exactamente las mismas condiciones que las presentadas en la figura 4.1).

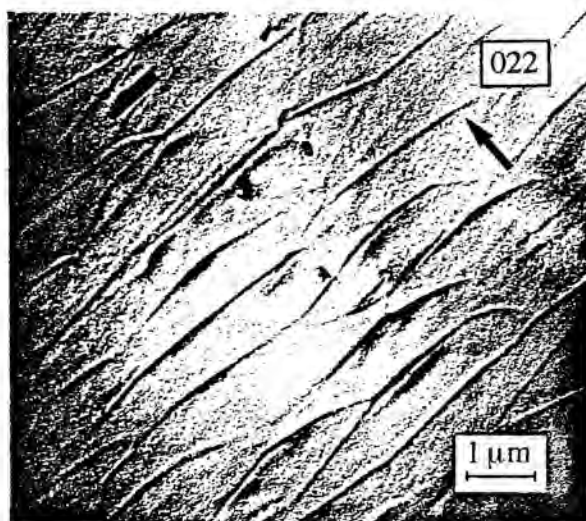


FIG. 4.4a. Zona superficial de la capa de InGaAs de la muestra E, donde se observa que la modulación de composición ha desaparecido completamente. Tan sólo son visibles las líneas de dislocación a lo largo de $[01\bar{1}]$.

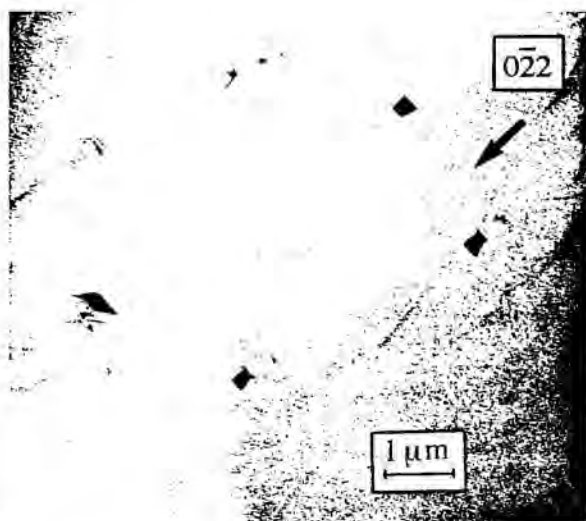


FIG. 4.4b. Las líneas de dislocación presentan extinción para la reflexión $g=022$.

Cuando la región examinada corresponde a las zonas más superficiales de la capa de InGaAs, la modulación de contraste ha desaparecido completamente, tal como ilustra la figura 4.4. La reflexión $g=02\bar{2}$ (Fig. 4.4a) muestra solamente las líneas de dislocación, que también se extinguen de forma completa para $g=022$ (Fig. 4.4b). Basándonos en el criterio de contraste nulo para $g \cdot b = 0$ y $g \cdot (b \wedge u) = 0$, concluimos que se trata de dislocaciones perfectas, con una línea de dislocación $u = [01\bar{1}]$. Resulta notable una cierta asimetría en el número de SF entre las reflexiones $g=02\bar{2}$ y $g=022$, siendo mayor el n° de fallos de apilamiento en los planos $\{1\bar{1}1\}$ que $\{1\bar{1}\bar{1}\}$. Como vemos, también existe una asimetría entre los sistemas $[011]\{1\bar{1}1\}$ y $[01\bar{1}]\{1\bar{1}\bar{1}\}$ para este otro compuesto ternario InGaAs.

La observación de las muestras en sección transversal ha confirmado completamente la desaparición de la modulación de contraste en las regiones superficiales de la capa⁷. En la figura 4.5a de la muestra A, podemos ver unas franjas oscuras en la dirección $[100]$, asociadas a la modulación de contraste observada en sección planar, y que se extienden por todo el espesor de la capa. Por el contrario, para la muestra más gruesa, estas bandas de contraste se localizan en una región aproximadamente de $0.5 \mu\text{m}$ de altura sobre la interficie, desapareciendo completamente en las zonas superficiales del InGaAs (Fig. 4.5b.).

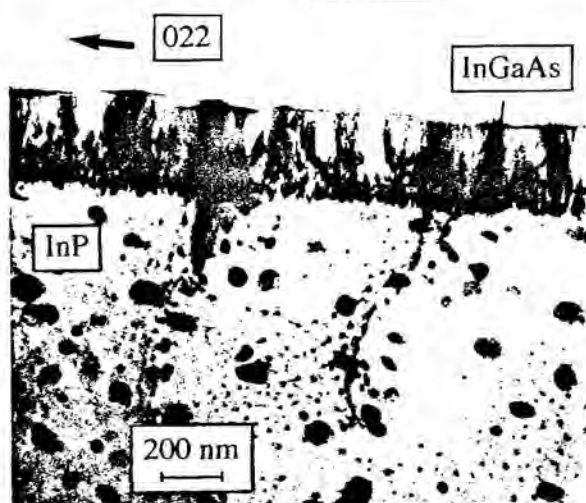


FIG. 4.5a. Imagen XTEM $[01\bar{1}]$ de la capa de InGaAs de espesor $t_A = 0.29 \mu\text{m}$. Las bandas de contraste según $[100]$ corresponden a la modulación de contraste y se extienden por toda la capa.

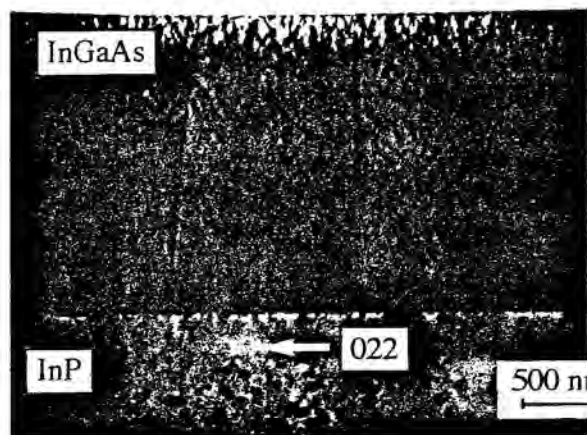


FIG. 4.5b. Imagen de la capa más gruesa, $t_E = 1.98 \mu\text{m}$. Las franjas ocupan sólo una región de $0.5 \mu\text{m}$ de espesor.

4.2.4 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DCXRD: DEFORMACIÓN REMANENTE EN LAS CAPAS DE $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$

Paralelamente a la caracterización estructural, S. Clark et al.² del laboratorio de Cardiff, han llevado a cabo un análisis mediante DCXRD, para determinar el estado de deformación remanente en las capas. Los resultados se muestran en la gráfica de la figura 4.6, donde se representa el valor de la deformación remanente en la dirección paralela al plano de crecimiento (ϵ_{\parallel}), en función del espesor de la capa epitaxiada. Observamos una reducción gradual de esta deformación a medida que t aumenta. Cabe destacar, que las dos primeras muestras se mantienen completamente deformadas, mientras que la relajación de la deformación empieza a un valor de t entre $0.49 \mu\text{m}$ y $0.74 \mu\text{m}$. Este último espesor corresponde al espécimen en el que se presentan los primeros defectos observables (SF y TD). No obstante, el hecho más notable es que, a pesar de la gran densidad de defectos para las dos últimas muestras D y E (por lo que podríamos considerar que tenemos una relajación completa

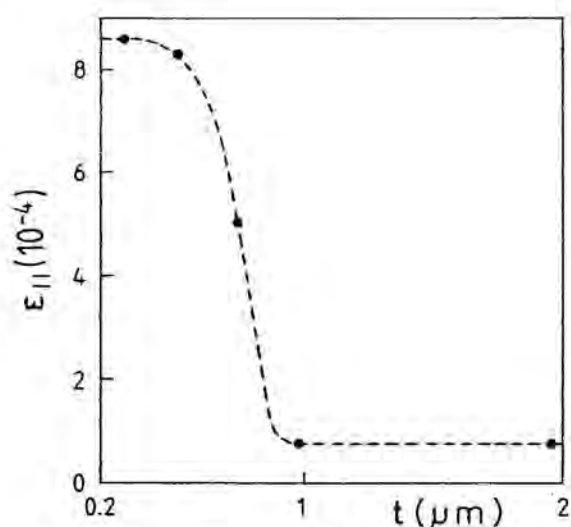


FIG. 4.6. Deformación paralela a la interficie en función del espesor t de las capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=54.3\%$), determinada a partir de los resultados de la caracterización mediante DCRXD.

de la deformación) y de su diferencia de espesor ($t_D=1\ \mu\text{m}$, $t_E=2\ \mu\text{m}$) permanece una $\epsilon_{||}$ remanente muy similar en ambas muestras. Curiosamente, también presentan un mismo periodo de modulación de contraste (tabla 4.1). Finalmente hemos de remarcar que las simulaciones de DCXRD realizadas a partir de la teoría dinámica de la difracción², muestran que la introducción de una capa de $5\ \text{\AA}$ de InAs en la interficie no modifica los valores de $\epsilon_{||}$. Asimismo, incluso las capas más delgadas de InGaAs son suficientemente gruesas para permitir despreciar el corrimiento de los picos asociados a la interferencia entre la amplitud difractada por la capa y el InP².

4.2.5 MODULACIÓN DE COMPOSICIÓN ASOCIADA A LA MODULACIÓN DE CONTRASTE

Tal como se expuso en el apartado 1.2.6 del capítulo I, la mayoría de soluciones sólidas constituidas por combinaciones ternarias o cuaternarias de elementos III-V, están sometidas a la existencia de un gap de miscibilidad^{8,9}. Ya hemos comentado también que, aunque en principio la teoría termodinámica no se consideraba aplicable a una técnica de crecimiento regida por procesos cinéticos como la MBE, se ha demostrado válida en situaciones de quasi-equilibrio como el límite entre fases en el frente de crecimiento, y en consecuencia, los materiales crecidos mediante MBE, también están sometidos al gap de miscibilidad. No obstante, tanto de Crémoux⁹ como Stringfellow^{10,11} pusieron de manifiesto el efecto estabilizador que ejerce el sustrato sobre el material epitaxiado, en crecimiento de heteroestructuras deformadas, debido a la modificación de la curvatura de la función de energía libre de Gibbs producido por el término de energía elástica asociado a la desadaptación, f. Quillec et al.¹² concretaron estas teorías de estabilización con sus resultados experimentales en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ crecidas sobre sustratos de InP mediante LPE, mostrando que para $f < 1\%$ (*), este compuesto cuaternario podía ser obtenido en forma estable, en condiciones de crecimiento y composiciones dentro del gap de miscibilidad.

* Por ejemplo, no se observó ningún efecto de estabilización inducida, cuando el sustrato era GaP, con una desadaptación $> 3\%$ con respecto a las composiciones del cuaternario $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ consideradas.

Existe una gran variedad de experiencias ilustrando que, la mayoría de compuestos inmiscibles, metaestables en estas condiciones de crecimiento y mediante distintas técnicas de epitaxia, presentan una modulación de contraste según las direcciones $\langle 010 \rangle$, como ejemplo, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ y $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ por VPE¹³, LPE^{14,15}, MOCVD¹⁶ y MBE¹⁷. Henoc et al.¹⁸ asociaron esta modulación a variaciones periódicas de composición, a partir de los resultados de las relaciones $\text{In L}\alpha/\text{Ga K}\alpha$, $\text{As L}\alpha/\text{Ga K}\alpha$ y $\text{P K}\alpha/\text{Ga K}\alpha$ de los análisis EDX ("Energy Dispersive X-Ray Analysis") sobre las imágenes STEM ("Scanning and Transmission Electron Microscopy") de capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ crecidas sobre InP, determinando unas variaciones de los valores de x e y de 0.1. Ueda et al.¹⁹ también observaron modulaciones de composición en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ y $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ crecidas sobre sustratos de GaAs mediante LPE, encontrando unas variaciones periódicas de amplitud $\pm 4-5\%$. Finalmente, estos resultados fueron reproducidos nuevamente por Glas²⁰ en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ sobre InP, obteniendo una variación de la relación Ga/As de hasta el 5%. Recientemente Atzmon et al.²¹ han desarrollado un cálculo teórico que describe la descomposición espinodal durante el crecimiento de una capa de una aleación binaria, mostrando la estabilización de perturbaciones sinusoidales de la composición, de longitud de onda grandes en la aproximación de que la perturbación debería verse congelada a medida que progresa la epitaxia, por el crecimiento de las subsiguientes monocapas(*).

Una modulación de composición de este tipo induce una variación periódica de parámetro de malla, que provoca la aparición de un campo inhomogéneo de deformaciones en el material. Treacy et al.²² desarrollaron un modelo basado en la relajación de los esfuerzos asociados a la modulación de composición, para explicar las modulaciones de contraste observadas en microscopía electrónica de transmisión. Esta teoría constituye un magnífico ejemplo que resume, tanto la formación de las imágenes convencionales de TEM como los efectos de las variaciones de composición y deformación en un material, sobre el contraste de la imagen. Hemos considerado oportuno pues, dedicar el siguiente apartado a la exposición de los puntos más importantes de esta teoría y sus principales conclusiones.

* Nuestros resultados experimentales, contradicen esta simplificación, en tanto observamos modificaciones de Λ con el espesor de la capa, es decir, que aunque este fenómeno se produzca realmente durante el crecimiento, no se mantiene de forma inalterable durante todo el proceso.

4.2.6 MODELO DE M. TREACY: CONTRASTE EN LAS IMÁGENES DE TEM, INDUCIDO POR UNA MODULACIÓN DE COMPOSICIÓN

a) Resultados experimentales

Treacy et al.²² han contrastado sus cálculos teóricos con los resultados experimentales de TEM obtenidos en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ con composiciones $x=0.72$, $y=0.63$, que suponen adaptación total al sustrato (001) de InP. Las muestras fueron crecidas dentro de los límites del gap de miscibilidad por lo que se esperaba que presentaran descomposición espinodal. Los resultados principales pueden resumirse en los siguientes puntos:

- * Presencia de una modulación de contraste en las direcciones $\langle 010 \rangle$, con un periodo del orden ≈ 200 nm, cuando se utilizan reflexiones $\langle 220 \rangle$. Se define la dirección B como la dirección perpendicular a las bandas de contraste. La variación de intensidad entre estas bandas en la dirección B es prácticamente sinusoidal, pero en algunos casos se tiene una transición brusca de negro a blanco (dirección b_{bw}) coincidiendo siempre con la dirección del vector g.
- * No hay inversión de contraste entre líneas claras y oscuras para los vectores g y -g en campo claro. Las imágenes en campo oscuro (DF "dark field"), obtenidas con el vector -g, muestran un contraste inverso a las del vector g, mientras que ligeras desviaciones con respecto a la posición exacta de Bragg ($-0.5 \leq w \leq 0.5$) no introducen variaciones significativas. No parece existir correlación evidente entre las imágenes de una misma región para dos vectores $\langle 220 \rangle$ ortogonales.
- * Contraste mucho más intenso en las imágenes de campo oscuro. Para cada línea de contraste observada en DF, se tienen dos en BF. La línea clara intermedia entre estas dos bandas en BF corresponde al punto de separación b_{bw} en DF, y coincide con los picos de concentración de P y Ga de los resultados de Henoc¹⁸ (parámetro de malla más pequeño).
- * Disminución del contraste o extinción completa en las bandas paralelas a g, cuando se utilizan las reflexiones $\langle 400 \rangle$ y $\langle 200 \rangle$ ($g \cdot B = 0$).
- * El contraste depende del espesor de la zona observada: el contraste se atenúa en zonas de la muestra de espesor $t_l^{(*)} \leq 0.5\xi_{220}$, donde ξ_{220} es la distancia de extinción correspondiente a la reflexión $g=220$. Por el contrario, el contraste es máximo para $t_l \approx 2\xi_{220}$. Se observa modulación incluso en espesores de hasta $10\xi_{220}$.

* t_l se refiere al espesor de la zona examinada de lámina preparada para TEM y no al espesor de la capa epitaxiada

En base a este comportamiento del contraste en las imágenes, para distintas condiciones de observación, el autor interpreta que su origen es una curvatura local de los planos del cristal la cual introduce una variación en el parámetro w de desviación respecto de la posición de Bragg. Esta curvatura es consecuencia de la relajación de las superficies libres de una lámina con modulación de composición. Finalmente, destaca que estos resultados son completamente independientes del método de preparación de las muestras (ataque químico o bombardeo iónico), eliminando así la posibilidad de un artefacto de preparación.

b) Relajación superficial de un material con modulación de composición

Siguiendo las teorías de Cahn⁸, el estudio se inicia modelizando una modulación unidireccional del parámetro de malla del compuesto, con una longitud de onda Λ , y una amplitud ε_o y siendo $\alpha=2\pi/\Lambda$:

$$a_x = a_o [1 - \varepsilon_o \cos(\alpha x)] \quad (1)$$

Cuando se aplica la teoría de elasticidad a un medio tridimensional infinito modulado según la anterior expresión, se obtiene un tensor de deformaciones ε_{ii} , que induce una modificación de las dimensiones de los parámetros a_i de la celda según

$$\varepsilon_{xx} = \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \varepsilon_o \cos(\alpha x) \quad (2)$$

$$a'_i = a_o (1 - \varepsilon_{ii}) \quad (3)$$

con $\varepsilon_{yy}=\varepsilon_{zz}=\varepsilon_{ij}=0$, siendo ν el coeficiente de Poisson.

La limitación de la lámina mediante la introducción de las superficie libres implica una relajación de los esfuerzos para reducir la energía elástica. En el límite de una lámina delgada, $t_f/\Lambda \ll 1$, el tensor de deformaciones contiene las componentes

$$\varepsilon_{xx} = (1+\nu) \varepsilon_o \cos(\alpha x) \quad (4)$$

$$\varepsilon_{zz} = (1+\nu) \varepsilon_o \cos(\alpha x) \quad (5)$$

$$\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{ij} = 0 \quad (6)$$

Sin embargo, la situación real está entre estos dos casos extremos, es decir $0.1 \leq t_f/\Lambda \leq 10$. Entonces, la deformación en cizalla ε_{xz} ya no es cero, sino una combinación compleja de funciones

hiperbólicas que induce una rotación R_x de los planos de difracción cerca de la superficie, de carácter antisimétrico con respecto a la zona central de la lámina delgada ($t_l/2$). La figura 4.7 presenta la magnitud de la deformación ε_{xx} (a) y del ángulo de rotación R_x (b) para distintos valores de t_l/Λ , en función de la distancia al centro de la lámina. Podemos ver más fácilmente el resultado de esta relajación superficial en la figura 4.8, donde se representa esquemáticamente la distorsión de los planos en las zonas cercanas a la superficie de la lámina para distintos valores de t_l/Λ .

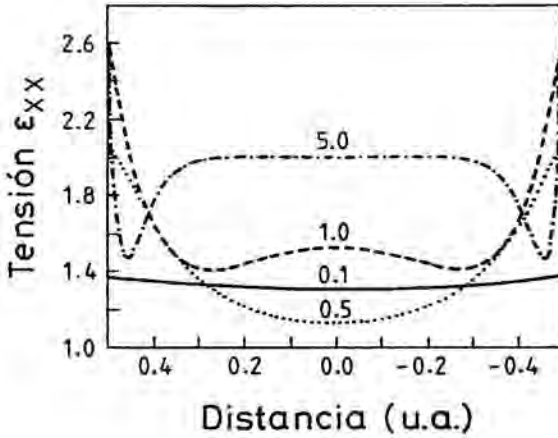


FIG. 4.7a. Deformación ε_{xx} de la red cristalina en función de la distancia al centro de la lámina para distintos valores de t_l/Λ . Para $t_l > \Lambda$ se tienen mínimos de deformación en posiciones $= \Lambda/2\pi$ de la superficie. Para $t_l = 0.5$ (caso más próximo al nuestro), se tiene un mínimo de deformación en el centro de la lámina.

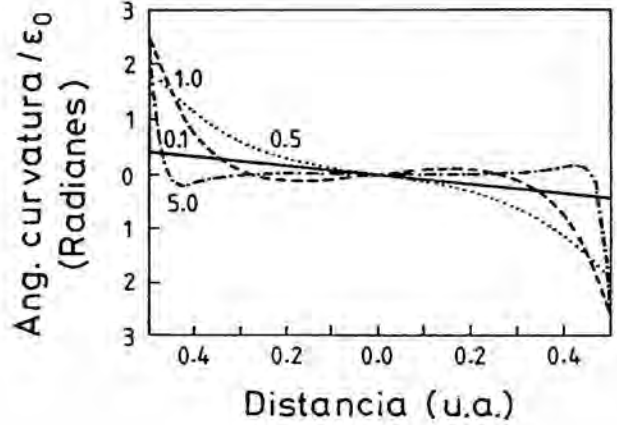


FIG. 4.7b. Amplitud de la rotación de los planos en función de la distancia a la superficie, para varios t_l/Λ . La curvatura es antisimétrica con respecto al centro de la lámina y los máximos y mínimos están desplazados $\Lambda/4$ con respecto a los de ε .

c) Contraste en las imágenes de TEM

La formación de la imagen de microscopía electrónica de transmisión en condición de dos haces, según la teoría dinámica de la difracción, y considerando válida la aproximación de la columna, viene descrita por las ecuaciones de Howie-Whelan que relacionan la intensidad de las ondas transmitida Φ_o y difractada Φ_g :

$$\frac{d\Phi_o}{dz} = -\frac{\pi}{\xi_o'} \Phi_o + \pi \left(\frac{i}{\xi_g} - \frac{1}{\xi_o'} \right) \Phi_g \quad (7)$$

$$\frac{d\Phi_g}{dz} = \pi \left(\frac{i}{\xi_g} - \frac{1}{\xi_o'} \right) \Phi_g + \left[-\frac{\pi}{\xi_o'} + 2\pi i \left(\frac{w}{\xi_g} + g \frac{dR_x}{dz} \right) \right] \Phi_g \quad (8)$$

En las anteriores expresiones, vemos que el contraste final de la imagen se puede alterar esencialmente a través de dos contribuciones: por un lado las variaciones locales de la distancia de extinción ξ_g (parámetro directamente relacionado con la composición del material), y por otro, por las deformaciones espaciales de los planos de difracción, reflejadas en el término dR_x/dz .

c1) Contraste en la imagen debido a cambios de composición: las variaciones de composición química en la lámina se traducen en las variaciones de la distancia de extinción ξ_g , puesto que este parámetro depende del volumen de la celda, del ángulo de Bragg θ_B y del factor de estructura del compuesto F_g según la expresión:

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos \theta_B}{\lambda F_g} \quad (9)$$

Por lo tanto, una variación del valor de ξ_g puede venir originada por la contribución de las siguientes componentes:

$$\frac{\Delta \xi_g}{\xi_g} = \frac{\Delta V_c}{V_c} - \frac{\Delta F_g}{F_g} - \sin \theta_B \Delta \theta_B \quad (10)$$

Podemos simplificar esta ecuación, teniendo en cuenta que las variaciones del volumen de la celda y de θ_B vendrán descritas por el tensor de deformaciones, y aproximando $\sin \theta_B \approx \theta_B$, obtenemos

$$\frac{\Delta \xi_g}{\xi_g} \approx \epsilon_{kk} - \frac{\Delta F_g}{F_g} + \theta_B^2 \cdot \epsilon_{xx} \quad (11)$$

El último término de esta expresión resulta despreciable considerando los valores tan pequeños de θ_B implicados. Por otro lado, el factor de estructura, depende de la composición local del material:

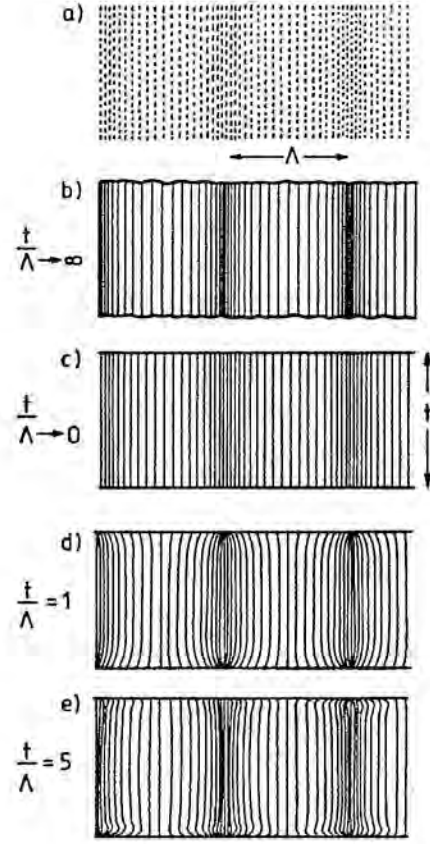


FIG. 4.8. Esquema de la distorsión de los planos de difracción en los bordes de la capa en función de la relación t_l/Λ . a) Modulación de parámetro de red en un material infinito. b) Caso límite $t_l/\Lambda \rightarrow \infty$. c) Capa muy delgada $t_l/\Lambda \rightarrow 0$. d) $t_l/\Lambda = 1$. e) $t_l/\Lambda = 5$.

$$F_g = \sum_{j,k} P_{jk} f_j e^{(2\pi i g r_k)} \quad (12)$$

siendo $P_{j,k}$ la probabilidad de que un átomo $j=(\text{In,Ga,As,P})$ se sitúe en la posición k . Considerando que tenemos dos fcc interpenetradas, y que la distribución de elementos es aleatoria, tenemos:

$$F_g = F_{hkl} \left[x f_{\text{In}} + (1-x) f_{\text{Ga}} + (y f_{\text{As}} + (1-y) f_{\text{P}}) e^{i\pi \frac{(h+k+l)}{2}} \right] \quad (13)$$

donde f_i son los factores de difusión del elemento i en una red fcc monoatómica y $F_{hkl}=4$ para las reflexiones $g = \langle 200 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ y $\langle 400 \rangle$. Para una combinación InGaAsP, la descomposición espinodal esperada tiende a separar el compuesto en zonas ricas en GaP y zonas ricas en InAs de forma que F_{200} prácticamente no se modifica, mientras que F_{400} y F_{220} sufren una máxima variación. Como ε_{xx} es independiente de la reflexión utilizada, la variación por factor de estructura dominará en los casos $\Delta\xi_{400}$ y $\Delta\xi_{220}$.

Como se pretende analizar solamente la influencia de los cambios de composición, se ignora el término dR_z/dz en las ecuaciones de Howie-Whelan, que resultan entonces fácilmente integrables. Las variaciones de la intensidad en la onda difractada debido a $\Delta\xi_g$ vienen dadas por la función $(\xi_g/|\Phi_g|^2) \cdot d|\Phi_g|^2/d\xi_g$ (Fig. 4.9) que representa la variación del contraste en una imagen de dos haces para pequeños cambios de ξ_g en función del espesor de la lámina observada.

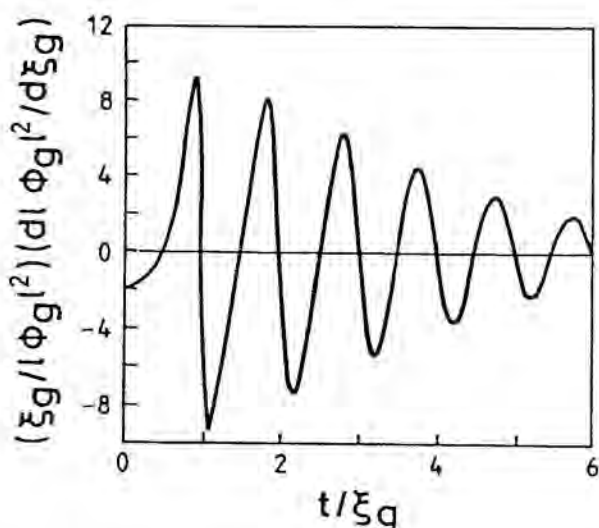


FIG. 4.9. Variación del contraste en una imagen de dos haces para pequeños cambios de la distancia de extinción ξ_g en función del espesor de la lámina observada.

A partir de esta función se concluye que las variaciones $\Delta\xi_g/\xi_g$ tienen una máxima influencia en $|\Phi_g|^2$ para valores de $t \approx (\frac{1}{2}n + \frac{1}{4})\xi_g$ e implica un cambio en el signo del contraste en regiones donde $t = (\frac{1}{2}n)\xi_g$. Estas consecuencias son opuestas a los resultados experimentales por dos motivos. En primer lugar el contraste en las imágenes $\langle 200 \rangle$ es más débil que para las $\langle 400 \rangle$, pero no de signo opuesto. En segundo, el contraste para una imagen $\langle 040 \rangle$ es mucho más fuerte que el derivado de la función de la gráfica 4.9. En conclusión, las variaciones de contraste observadas no se explican simplemente considerando cambios de composición.

c2) Contraste por rotación de los planos de difracción: Treacy et al.²², tomaron pues, ξ_g como constante, y contemplaron solamente la influencia de dR_x/dz , en la computación numérica de las ecuaciones de Howie-Whelan para determinar las intensidades de Φ_o y Φ_g , utilizando los parámetros $\xi_{400}=84.4$ nm, $\epsilon_o=10^{-3}$ y $\Lambda=200$ nm. Las figuras 4.10a y 4.10b, muestran las intensidades de la imagen de dos haces para la reflexión 400 en función de x , en campo claro y campo oscuro respectivamente y para distintos valores de t_l/ξ_{400} . Los puntos a destacar son:

- * Variación sinusoidal de la intensidad tanto para $|\Phi_g|^2$ como para $|\Phi_o|^2$.
- * La amplitud de la oscilación es más importante para las imágenes en campo oscuro con valores de t_l altos ($t_l/\xi_{400} > 0.75$). Contrariamente, para las imágenes BF, la amplitud de la oscilación no cambia significativamente con las variaciones de t_l .
- * Para cualquier t_l , el contraste en BF tiene una periodicidad doble que la modulación inicial del parámetro de malla, y sus máximos de intensidad corresponden a los puntos de inflexión de la modulación de a ($x/\Lambda=0, 0.5, \dots$) para los cuales la curvatura es cero. Por lo tanto, no hay inversión de contraste cuando se cambia de g a $-g$.
- * La intensidad en campo oscuro tiene la misma periodicidad que la modulación de a . Para $t \geq 0.5\xi_{400}$ el contraste en DF es antisimétrico con respecto al valor $x/\Lambda=0.5$ y por lo tanto el contraste cambia de signo al cambiar de g a $-g$.

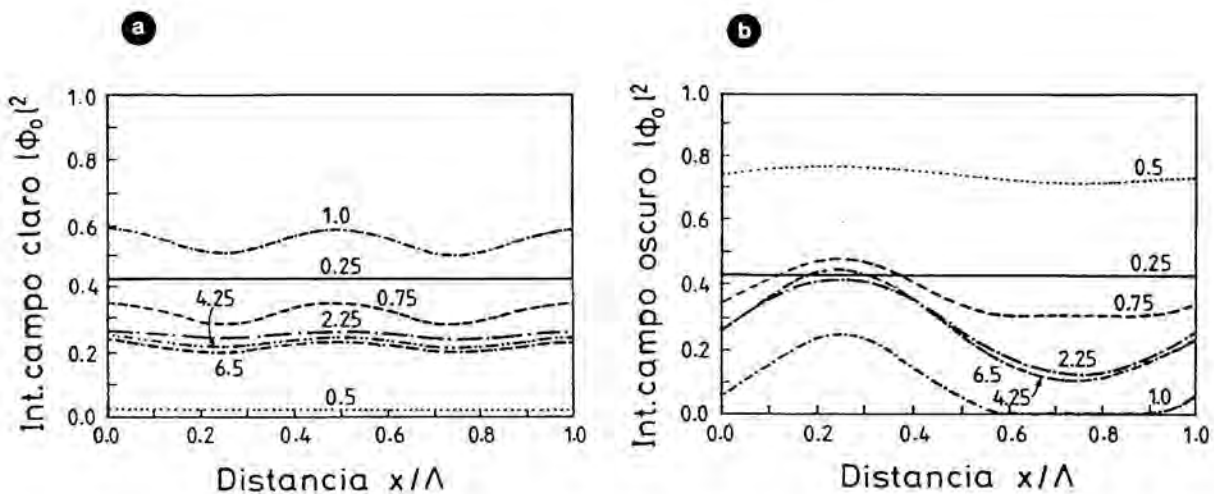
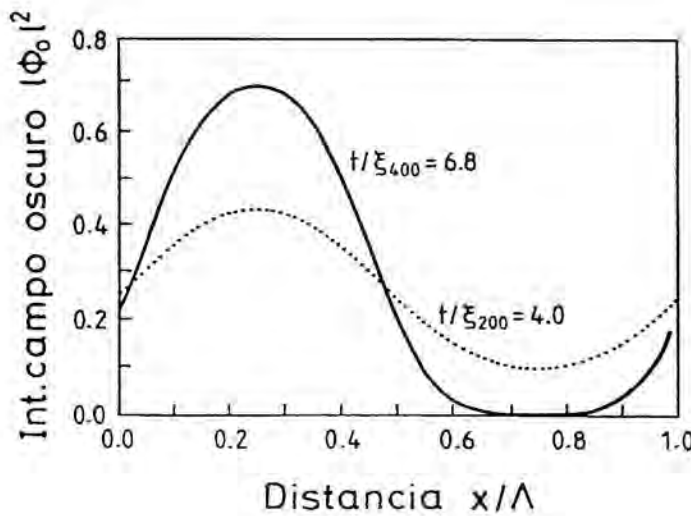
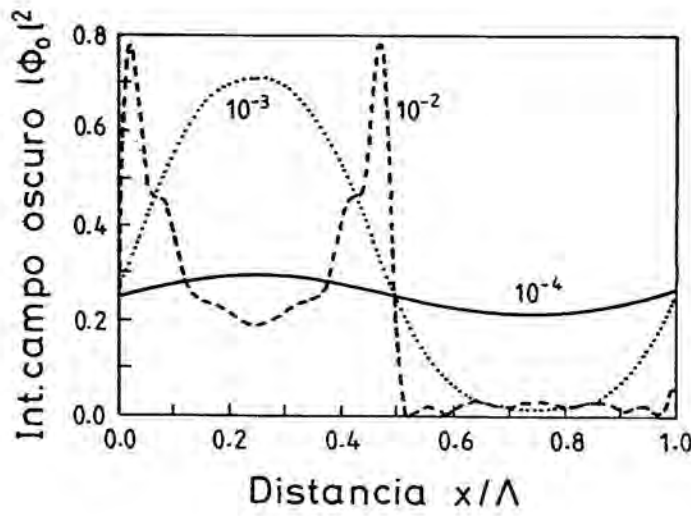
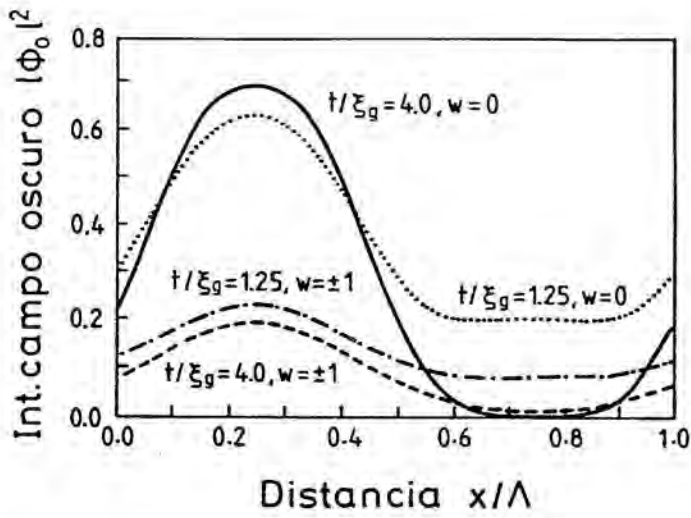


FIG. 4.10. Intensidad de la imagen de dos haces para la reflexión 400 en función de x , para condiciones de a) campo claro y b) campo oscuro, para distintos valores de t_l/ξ_{400} . El parámetro de malla es mínimo en los puntos $x/\Lambda=0$ y $x/\Lambda=1$, y máximo en $x/\Lambda=0.5$. El vector g apunta en el sentido del eje x/Λ .



La figura 4.11, muestra los cambios de intensidad inducidos por variaciones de la desviación del ángulo de Bragg. Vemos que para $-1 < w < 1$, no se modifica el signo ni la periodicidad del contraste, aunque sí que se atenúa debido a la disminución de la amplitud de los máximos y mínimos de intensidad. La figura 4.12 presenta la influencia de las variaciones de ϵ_0 . Para $\epsilon_0 \leq 10^{-3}$ el contraste varía linealmente con la deformación. Para ϵ_0 mayores, aparecen franjas de intensidad secundarias y la transición entre claro y oscuro es mucho más pronunciada. Finalmente, la figura 4.13 compara el contraste entre las imágenes DF (400) y (200), siendo este último mucho más débil.

Los resultados de estas simulaciones, explican completamente todos los resultados experimentales resumidos en el ítem a) del presente apartado. Finalmente el autor destaca que para los valores de ϵ_0 determinados, se tiene una modulación de composición en las capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ con $\Delta x \geq 0.01$ y $\Delta y \leq 0.1$, en acuerdo con los valores experimentales de EDX de Henoc¹⁸.

4.2.7 DISCUSIÓN

Recientemente, los análisis de las imágenes de TEM y de AFM ("Atomic Force Microscopy") de Cullis et al.^{23,24} han mostrado que el crecimiento de capas deformadas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sobre Si, induce unas ondulaciones del relieve en las direcciones $\langle 010 \rangle$, como mecanismo de minimización de la energía libre del sistema. La deformación de los planos atómicos en el entorno de los valles y las crestas de esta ondulación, da lugar a un contraste muy semejante al de una modulación de composición en las imágenes de TEM. Por ello, en primer lugar, discutiremos si la estructura que hemos observado es realmente una modulación de contraste asociada a posibles modulaciones de composición en el material, o simplemente se trata de una manifestación de un modo de crecimiento tridimensional inducido por la capa de InAs que aparece sobre el InP, tras la desorción del óxido en atmósfera de sobrepresión de As²⁵. Tomemos en consideración los siguientes puntos:

- * En estas muestras, la temperatura del sustrato no ha subido por encima de los 515°C^* , por lo que si se ha formado una capa de InAs, ésta debe ser de espesor muy pequeño.
- * Varios autores han señalado que las secciones transversales de heterointerficies III-V/InP, presentan una región de contraste oscuro justo sobre el sustrato de InP, probablemente reflejo de los intensos esfuerzos existentes debido a la presencia de la capa de InAs. Kuwano et al.²⁶ han mostrado que este contraste se localiza en unos pocos planos atómicos sobre la interficie, y por lo tanto, en ningún caso podría alcanzar las $0.5 \mu\text{m}$ que nosotros hemos encontrado en las imágenes XTEM.

* La desorción del óxido se llevó a cabo a 500°C .

- * En el capítulo anterior, hemos fundamentado la existencia de esta capa de InAs sobre el InP, previa al crecimiento de otro material ternario como es el InAlAs. Aunque hemos observado unas irregularidades de contraste en las direcciones $\langle 010 \rangle$, se ha comprobado que su tamaño varía con la distancia al InP, en contradicción con los resultados de Treacy. Hemos demostrado su relación directa con precipitados en la interficie. Podemos concluir entonces, que el contraste observado en las muestras de InAlAs crecidas a T_g alta, no es del mismo tipo que el de estas capas de InGaAs, es decir, que la capa de InAs, no nos provocó una "modulación de contraste" propiamente dicha.
- * Finalmente, se ha observado también modulación de contraste en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ crecidas sobre sustratos de GaAs¹⁹, en los que evidentemente no se tiene una capa de InAs en la interficie.

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, y la correspondencia de nuestros resultados experimentales con el modelo de Treacy²², podemos concluir que aunque exista una capa de InAs sobre el sustrato, ésta no induce ningún contraste significativo que pueda variar la interpretación de la modulación observada en estas muestras de InGaAs como debida a la modulación del parámetro de malla. Ahora bien, ¿existe realmente en nuestras muestras una variación local de composición?

En efecto, hemos confirmado esta variación de forma cualitativa mediante el análisis de las muestras preparadas mediante el método de escisión, según las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$. La configuración geométrica del cristal es la mostrada en la figura 4.14a, y por lo tanto la observación se realiza según la proyección en el plano (001) , aumentando el espesor de la región examinada a medida que nos alejamos de la arista del cristal (dirección $x=[010]$). La teoría dinámica de la difracción en aproximación de dos haces, contempla la posibilidad de interacciones sucesivas de la onda transmitida Φ_0 y difractada Φ_g durante su recorrido en el interior del cristal. En estas condiciones, la interferencia entre Φ_0 y Φ_g , conducirá a la anulación de Φ_0 a una distancia

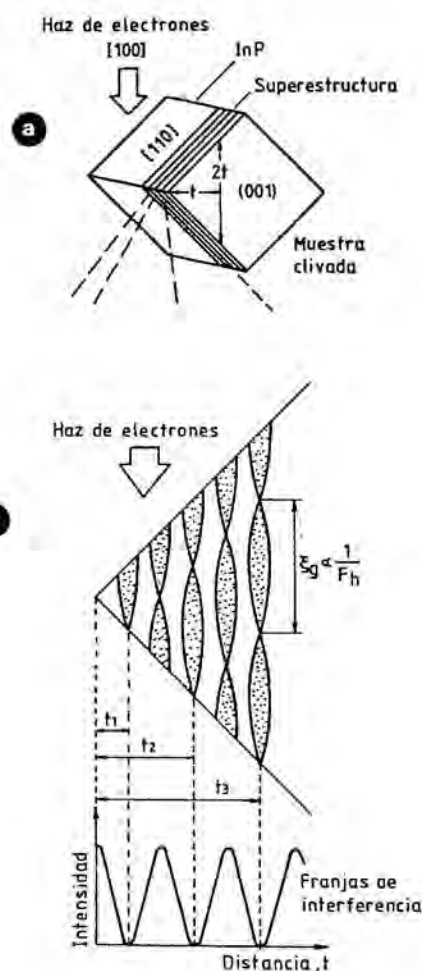


FIG. 4.14. a) Configuración geométrica y dirección de observación, para una muestra preparada por el método de escisión. b) Oscilación de la intensidad de la onda transmitida en función de la relación entre la distancia de extinción ξ_g ($F_g(x)^{-1}$) y el espesor d del cristal.

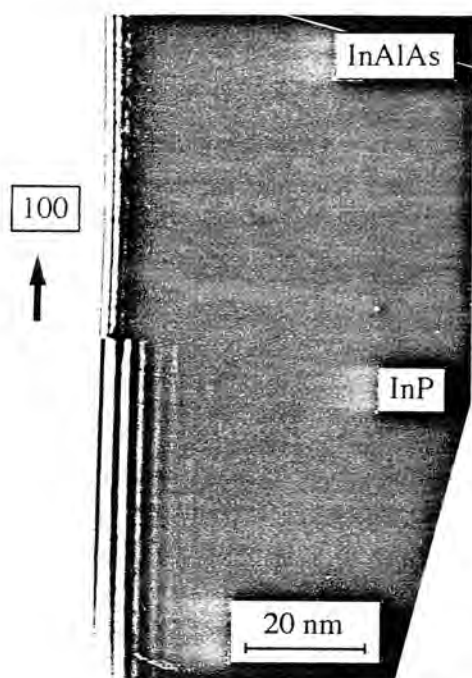


FIG. 4.15a. Imagen en campo claro de la proyección [001] de una muestra de InAlAs/InP sin modulación de contraste en el plano (100). Las franjas de interferencia por factor de estructura están perfectamente definidas tanto en la capa como en el sustrato.

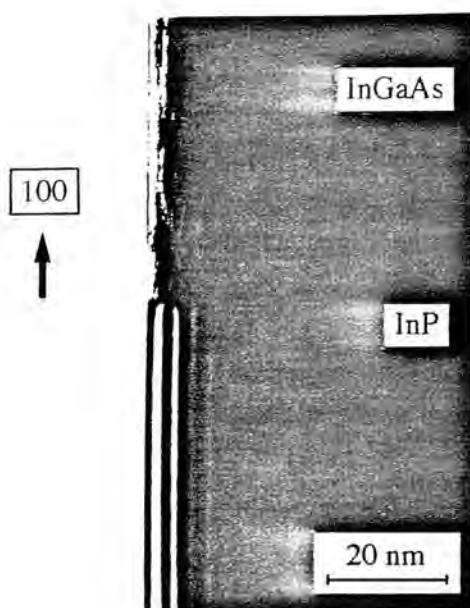


FIG. 4.15b. Micrografía correspondiente a la muestra A ($t_A = 0.3 \mu\text{m}$), en las mismas condiciones de observación. Las franjas solamente están bien definidas en el sustrato de InP. Su ausencia en el InGaAs indica la existencia de una composición no uniforme.

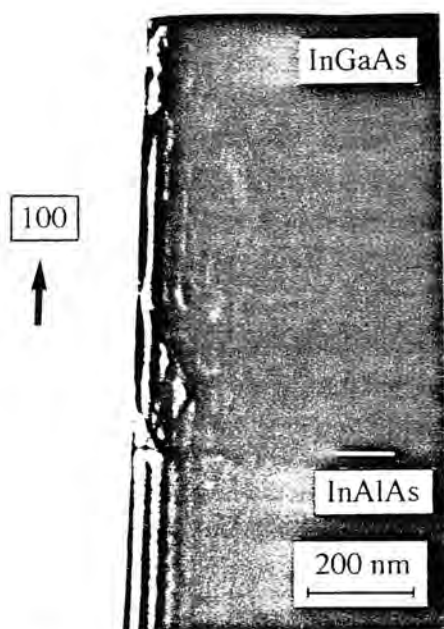


FIG. 4.16c. Imagen de una capa de InGaAs sin modulación de composición, donde vemos que los defectos no impiden la aparición de las franjas de interferencia.

correspondiente a la distancia de extinción ξ_g (Fig. 4.14b), que como hemos visto es inversamente proporcional al factor de estructura $F_g(x)$. Como el espesor de la muestra no es constante, a medida que nos movemos en la dirección x , se alcanzarán valores múltiplos de ξ_g , y por lo tanto la imagen en campo claro mostrará una oscilación de la intensidad del haz transmitido en función de x ²⁷. La separación entre mínimos depende en última instancia, de F_g y por lo tanto de la composición del cristal. La figura 4.15a, es una imagen en campo claro con el haz de electrones en la dirección [001], de una muestra de InAlAs, en la que no se tenía modulación de contraste en las imágenes (100). Observamos unas franjas definidas tanto en el sustrato de InP como en la capa de InAlAs. Por el contrario, en la figura 4.15b de la muestra A, en las mismas

condiciones de observación, las franjas en el sustrato son también muy claras mientras que en la capa de InGaAs no se llegan a formar, indicando que existe una composición no uniforme en esta región. Además, confirmamos que el hecho de que no aparezcan estas franjas, no es debido a la existencia de otros defectos en el material, puesto que por ejemplo en la figura 4.15c, correspondiente a una capa de InGaAs sin modulación de contraste, podemos ver dichas franjas incluso a pesar de la alta densidad de fallos de apilamiento.

Los cálculos teóricos de Glas²⁸, han puesto de manifiesto que el periodo de la modulación de composición en las direcciones paralelas al plano de crecimiento depende de la energía total del sistema. Nosotros hemos observado que el valor de la modulación no sólo depende de las condiciones de crecimiento sino también del espesor de la capa. De hecho, resulta más adecuado hablar en términos de dependencia del valor de Λ , con la energía elástica de deformación almacenada en la epicapa, que es mayor a medida que t crece. Es decir, un balance energético sobre nuestras estructuras deformadas de InGaAs/InP, debe contener dos términos, uno de ellos asociado a la modulación de composición y el otro al incremento de la energía elástica a medida que el espesor de la capa aumenta. Basándonos en esta idea, podemos interpretar los resultados de la caracterización mediante TEM y DCRXD:

- * El crecimiento del $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$ dentro del gap de miscibilidad sobre el sustrato de InP, conduce a una modulación de composición en el material ternario.
- * En las capas más delgadas (primeros dos puntos en la figura 4.6), el valor medio de la deformación del cristal debido a la modulación de composición, equivale a la deformación uniforme en volumen de una capa para esta $x=54.3\%$, crecida sobre el InP.
- * Estas dos primeras muestras, tienen los mismos valores de deformación remanente $\varepsilon_{||}$ y distinto valor de Λ . Consideramos que el aumento del periodo T de la modulación ($T=2\pi/\Lambda$) es un mecanismo para acomodar el incremento de energía elástica asociado al aumento del espesor de la capa de $t_A=0.29\text{ }\mu\text{m}$ a $t_B=0.49\text{ }\mu\text{m}$.
- * A medida que t aumenta, Λ disminuye. Sin embargo, esta reducción no es suficiente para absorber el exceso de energía elástica para espesores $t > 0.5\text{ }\mu\text{m}$. Por lo tanto, de forma semejante a como ocurre en las capas homogéneamente deformadas, a partir de un cierto valor límite de t , la relajación de la deformación mediante la nucleación de defectos en el material (Fig. 4.2b), resulta energéticamente más favorable que una reducción progresiva de la modulación. A partir de estos resultados, hemos definido un nuevo concepto de límite de crecimiento pseudomórfico, como aquel valor límite de espesor, que permite una relajación elástica de la deformación, al cual denominaremos "espesor crítico aparente" o t_{ca} . Este valor dependerá probablemente de las condiciones de crecimiento (temperatura y composición) que determinan la

estabilización del compuesto y de la desadaptación inicial f entre capa y sustrato. En nuestro caso particular se sitúa en el entorno de $t_{ca}=0.5 \mu\text{m}$.

- * Finalmente, las dos últimas muestras presentan valores de $\epsilon_{||}$ iguales, siendo t_E el doble que t_D . Además tienen longitudes de onda de la modulación muy semejantes. Es evidente que la densidad de defectos en estas capas es una indicación de la relajación completa de la desadaptación. No obstante, consideramos que la deformación remanente está asociada a la presencia de la modulación de composición en las regiones inferiores de la capa, es decir, que existe una cierta energía que continúa almacenada en esta modulación y que, desde el punto de vista macroscópico, se manifiesta como la correspondiente a una capa con una cierta deformación elástica residual, cuyo parámetro de malla a_2^{\parallel} aún no coincide con el valor a_2 propio del estado relajado.
- * Las imágenes de TEM nos han mostrado la localización de dislocaciones perfectas, exclusivamente en regiones donde no existe modulación, coexistiendo con defectos bidimensionales que se extienden hacia las regiones cercanas a la interficie, en donde la modulación si está presente. Estos resultados indican que la propagación e interacción de dislocaciones es un proceso limitado por los esfuerzos asociados a la modulación, y que por lo tanto impiden la formación de segmentos de dislocaciones perfectas en las interfacies. No ocurre así en las regiones más superiores de la capa, en las que según el modelo de Strunk²⁹, el mecanismo de propagación es un proceso de salto y no de deslizamiento.

En resumen, consideramos que el comportamiento dinámico de esta modulación de composición constituye en sí mismo un mecanismo de adaptación de la deformación elástica de las capas, para absorber incrementos de energía elástica en el material. Así, los valores de esta energía de deformación aún son relativamente bajos, la modulación juega un papel semejante al de las dislocaciones en los fenómenos de relajación^(*): mientras éstas disminuyen su separación media a medida que la energía aumenta, la modulación disminuye su longitud de onda.

4.2.8 CONCLUSIONES

La observación en sección planar (100) de capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.543$), ha mostrado la existencia de una modulación de contraste en las direcciones $\langle 010 \rangle$, que corresponde a una modulación de parámetro de malla, tal como ha demostrado el modelo de Treacy. Nuestros resultados

* Treacy et al.²² ya habían remarcado la similitud entre los valores del periodo de la modulación, y la separación esperada entre dislocaciones (s_0/ϵ) si los materiales epitaxiados fueran los de los puntos extremos de la línea de descomposición espinodal.

constituyen la primera evidencia experimental de que el periodo de la modulación es un parámetro que varía con el espesor de la capa epitaxiada, de forma que la longitud de onda de la modulación se reduce para valores de t mayores. Hemos asociado esta modulación a una relajación elástica de la deformación de carácter dinámico, de forma que esta modulación modifica su longitud de onda para acomodar el incremento de energía elástica a medida que el espesor de la capa aumenta. Existe un valor límite de t , que hemos denominado espesor crítico aparente (t_{ca}) para esta deformación elástica, a partir del cual resulta más favorable la relajación plástica mediante la nucleación de defectos, que mediante una modulación del parámetro de malla. Finalmente hemos mostrado que la existencia de la modulación impide la formación de segmentos de dislocaciones perfectas en la interficie.

4.2.9 CONTROVERSIA SOBRE EL ORIGEN DE LA MODULACIÓN DE CONTRASTE.

A raíz de la interpretación de la modulación de contraste observada en TEM, en función de la existencia de una modulación de composición en la capa epitaxiada, se ha abierto una importante polémica sobre el origen de la inhomogeneidad de composición. En primer lugar hemos de destacar que además de la modulación de contraste descrita, cuya longitud de onda Λ es del orden de cientos de nm, y que desde ahora denominaremos gruesa, varios autores han destacado la existencia de una segunda modulación que llamaremos fina, de longitud de onda λ del orden de decenas de nm. Esta modulación fina presenta las mismas orientaciones en las direcciones $\langle 010 \rangle$ y similares condiciones de extinción para $g=040$ y $g=004$. La controversia entorno a estas dos estructuras se centra en la discusión sobre su origen en función de la descomposición espinodal para materiales crecidos dentro del gap de miscibilidad, y sobre la relación existente entre ellas. Han aparecido dos puntos de vista diferentes que a menudo presentan afirmaciones incluso contradictorias.

Por un lado, Norman et al.³⁰ consideran que la estructura fina es un fenómeno de volumen que refleja unas variaciones de composición como consecuencia de la descomposición espinodal del material. Esta descomposición puede producirse durante la propia epitaxia de la capa, si la temperatura de crecimiento se sitúa dentro del dominio de inmiscibilidad para la composición dada, o bien en el proceso de enfriamiento desde la temperatura de crecimiento a la temperatura ambiente, durante el cual el material alcanzaría una temperatura menor que la isoterma límite del gap de miscibilidad. Paralelamente, consideran que los coeficientes de difusión atómica en volumen son demasiado pequeños para dar lugar a una variación de composición del orden de Λ , y por lo tanto sugieren que esta modulación gruesa es debida a una descomposición que tiene lugar únicamente en la superficie de crecimiento durante la epitaxia. En cualquier caso, ambas estructuras están asociadas a una variación periódica de composición. El modelo de Treacy de las imágenes de TEM para un material con modulación de composición se situaría dentro de este punto de vista.

Contrariamente, Mahajan et al.³¹ y McDevitt et al.³² argumentan que los coeficientes de difusión atómica en volumen son demasiado pequeños incluso para originar la modulación fina.

Consideran por tanto que esta estructura es debida a una separación de fases por descomposición espinodal, que tiene lugar por difusión superficial en el plano de crecimiento durante la epitaxia. Finalmente sugieren que la modulación gruesa responde a una curvatura de las láminas delgadas preparadas para TEM, como consecuencia de la relajación de los esfuerzos asociados a la estructura fina, cuando el sustrato se ha atacado completamente. Como vemos, esta hipótesis está en clara contradicción ya no sólo con los modelos rigurosos del contraste en TEM²², sino incluso con las determinaciones experimentales por EDX de las variación de composición asociadas a la modulación gruesa de Henoc¹⁸ y Ueda¹⁹ y Glas²⁰.

En los siguientes apartados describiremos los detalles concernientes a la presencia de la modulación fina en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en función de sus condiciones de crecimiento, y discutiremos la relación de la estructura fina con la modulación gruesa, con el objetivo de ahondar un poco más en el origen de ambas estructuras.

4.3 ESTRUCTURA FINA EN CAPAS DE $In_xGa_{1-x}As$

Nuestro próximo objetivo es analizar las características de la modulación de contraste fina en el $In_xGa_{1-x}As$, tanto en sección planar como en XTEM. Mostraremos que la longitud de onda λ de esta modulación tampoco es un valor fijo, sino que depende de la composición del material, del espesor de la capa epitaxiada y de la temperatura de crecimiento. Asimismo, demostraremos que la modulación gruesa no es un artefacto de preparación, consecuencia de la existencia de la modulación fina³³.

4.3.1 DETALLES EXPERIMENTALES

Se han realizado observaciones en TEM sobre tres grupos de muestras. El primero de ellos es el mismo grupo (I) que el descrito en la tabla 4.1, es decir capas de $In_{0.543}Ga_{0.457}As$ de espesor variable. Sobre él se analizará la evolución de la longitud de onda de la modulación fina en función del aumento del espesor de la capa de InGaAs. Se ha crecido un segundo grupo (II), con un espesor fijo de $0.5\ \mu m$ y una temperatura de crecimiento de $T_g=515^\circ C$, de composición variable, con valores de x de 54.1%, 54.6%, 59% y 62.5%. Este grupo nos mostrará, de hecho, la influencia de la desadaptación f sobre λ . Finalmente, se ha investigado la dependencia de λ con T_g en un tercer grupo (III) de muestras de $In_{0.54}Ga_{0.46}As$, de $1.8\ \mu m$ de espesor, epitaxiadas a $T_g=450^\circ C$, $475^\circ C$, $500^\circ C$, $525^\circ C$ y $550^\circ C$.

GRUPO 1:

$x=54.3\%$, $T_g=515^\circ C$

MUESTRA	$t\ (\mu m)$	$\lambda\ (\text{\AA})$
A1	0.29	300
B1	0.49	193
C1	0.74	196
D1	0.96	194
E1	1.96	170

GRUPO 2:

$t=0.5\ \mu m$, $T_g=515^\circ C$

MUESTRA	$x\ (\%)$	$\lambda\ (\text{\AA})$
A2	54.1	274
B2	54.6	210
C2	59.0	185
D2	62.5	163

GRUPO 3:

$x=54\%$, $t=1.8\ \mu m$

MUESTRA	$T_g\ (^\circ C)$	$\lambda\ (\text{\AA})$
A3	450	200
B3	475	176
C3	500	176
D3	525	160
E3	550	148

TABLA 4.2. Valores de la longitud de onda λ de la modulación fina en función del espesor de la capa (Grupo I), de la fracción de In (Grupo II) y de la temperatura de crecimiento (Grupo III).

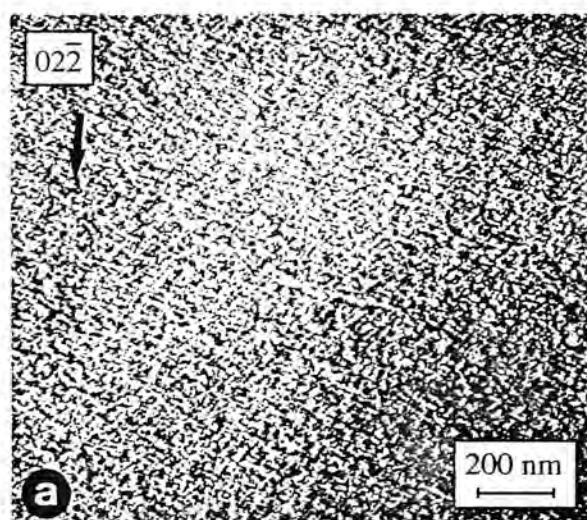
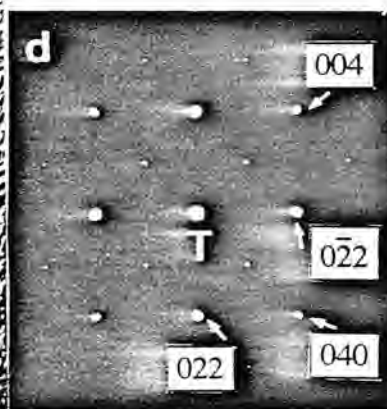
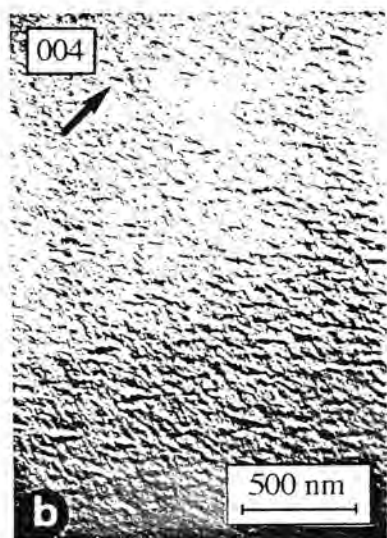


FIG. 4.16. a) Modulación de contraste fina de la capa de $\text{In}_{0.541}\text{Ga}_{0.459}\text{As}$ en las direcciones $[010]$ y $[001]$. Reducción del contraste y extinción de las bandas paralelas a g para b) $g=004$ y c) $g=040$. d) Diagrama de difracción en el eje de zona $[100]$, en el que se observa la elongación de las reflexiones $\langle 040 \rangle$ hacia las direcciones $\langle 010 \rangle$.



4.3.2 MODULACIÓN FINA DE CONTRASTE EN SECCIÓN PLANAR (100)

Como ya hemos comentado, la modulación fina se caracteriza por la presencia de un contraste punteado formando líneas claro-oscuro, preferentemente en las direcciones $[010]$ y $[001]$ (Fig. 4.16a). Esta estructura es observable en BF con dos haces con las reflexiones $g=022$ y $g=02\bar{2}$. Para las reflexiones tipo $\langle 040 \rangle$, el contraste se atenúa, y además solamente se observan unas bandas en las direcciones perpendiculares al vector g empleado para formar la imagen (Fig. 4.16b y 4.16c). En el diagrama de difracción de electrones se observa un alargamiento de las reflexiones 040 y 004 hacia las direcciones $[010]$ y $[001]$ respectivamente (Fig. 4.16d), sin llegar a formarse reflexiones satélite. Esto indica que las dimensiones de la modulación son suficientemente pequeñas para verse reflejadas en la difracción, pero no lo bastante para ser resueltas de las reflexiones principales $\langle 040 \rangle$. Con el objetivo de realizar unas medidas precisas de los valores de la longitud de onda λ de esta modulación,

se realizaron transformadas de Fourier^(*) de las micrografías de la modulación fina digitalizadas. Sin embargo, en las imágenes sobre el dominio frecuencial no se llegaron a resolver puntos de intensidad, sino simplemente una nube difusa ligeramente más intensa en las direcciones $\langle 010 \rangle$. Este resultado pone de manifiesto, que la modulación fina no resulta realmente tan periódica. De hecho, una observación detallada muestra que no está formada por unas bandas de contraste bien definidas a lo largo de $\langle 010 \rangle$, sino que se trata más bien de una superposición desalineada de pequeños cuadrados, con sus lados preferentemente orientados en las direcciones paralelas a las $\langle 010 \rangle$. Finalmente la medición de λ se ha llevado a cabo en el espacio real, sobre una extensión de la muestra de aproximadamente $2.5 \mu\text{m}^2$ y un error del 15%. No se ha encontrado variación significativa de los valores de λ entre $[010]$ y $[001]$, ni dependencia con respecto a la distancia al sustrato de la región examinada.

4.3.3 EVOLUCIÓN DE λ CON LOS PARÁMETROS DE CRECIMIENTO

La modulación fina, tampoco ha resultado ser una estructura fija, sino que su longitud de onda depende de la composición y tamaño de la capa y de sus condiciones de crecimiento. La tabla 4.2 resume las características de las muestras y los valores de λ determinados, cuya relación se muestra más claramente en la figura 4.17. Los puntos más significativos a partir de los resultados obtenidos son los siguientes:

- * La longitud de onda de la modulación fina, tiende hacia valores menores a medida que el espesor de la capa, la fracción de In y la temperatura de crecimiento aumentan.
- * Observando los rangos de variación de λ , destacamos que su dependencia con t y x_{In} es mucho más notable que con T_g .

4.3.4 DISCUSIÓN

Si la modulación de contraste gruesa en las imágenes de TEM abrió una polémica considerable entorno a la discusión sobre su origen, la presencia de esta otra modulación fina ha ido acompañada de una controversia similar, agravada si cabe en cuanto a la diversidad de opiniones sobre la interrelación de ambas modulaciones. A continuación, expondremos los puntos principales, contrastándolos con nuestras propias experiencias.

- Algoritmo FFT para la imagen digital.

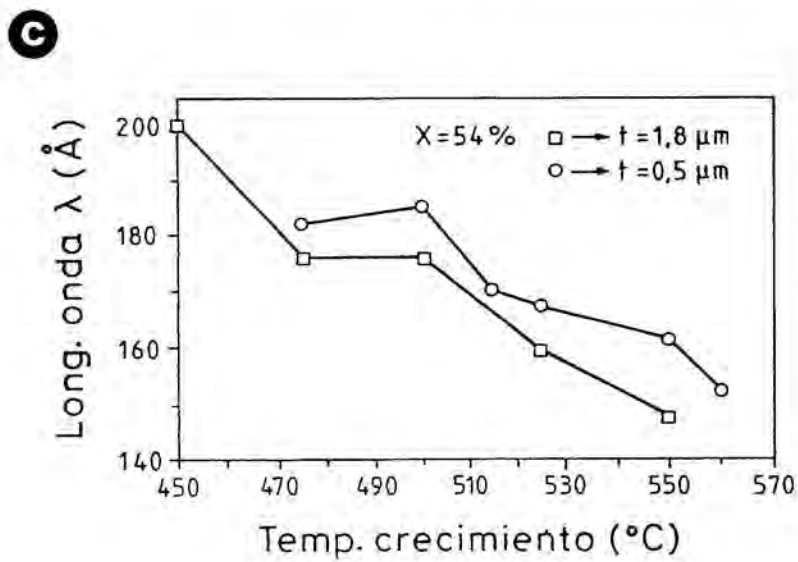
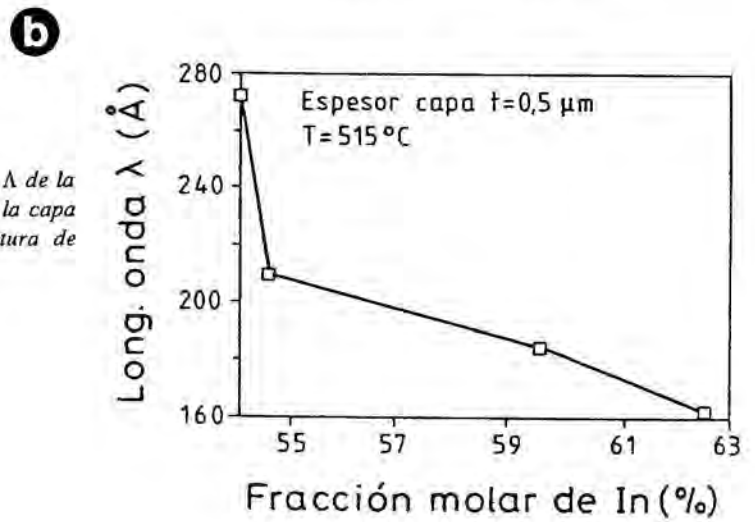
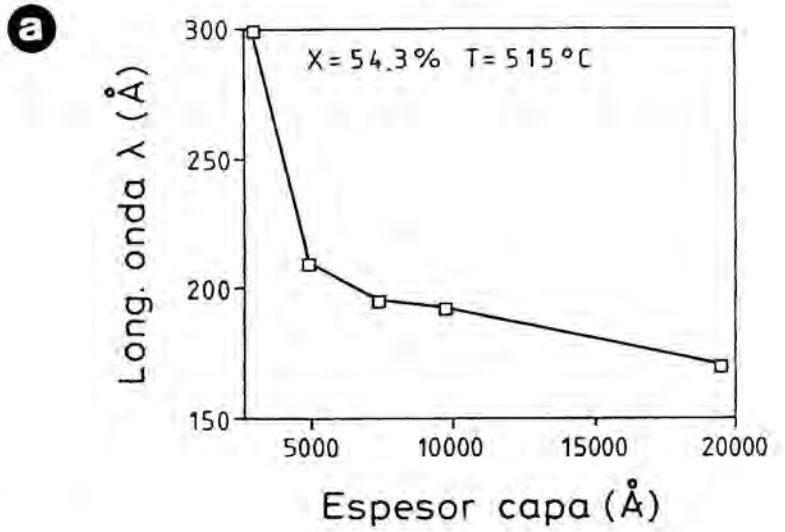


FIG. 4.17. Dependencia de la longitud de onda λ de la modulación fina en función de **a**) el espesor de la capa (t), **b**) su composición (x_{In}) y **c**) la temperatura de crecimiento T_g .

a) Origen de la modulación fina: ¿durante o después del crecimiento?

Un primer punto objeto de debate es, si la modulación de contraste fina aparece durante el crecimiento o bien durante el enfriamiento desde T_g a la temperatura ambiente. Norman et al.³⁰, basándose en la presencia o no de reflexiones satélite en los diagramas de difracción de capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ con modulación, sugiere que ambos fenómenos pueden ocurrir. El primer caso, (reflexiones secundarias en el entorno de las reflexiones principales), correspondería al crecimiento de un material cuya composición y T_g lo situarían dentro del gap de miscibilidad, y por lo tanto se favorecería la descomposición espinodal de todo el volumen durante la propia epitaxia. En el segundo caso, el enfriamiento desde una T_g fuera del gap, desestabilizaría el compuesto al descender por debajo de una temperatura crítica. En estas condiciones, los coeficientes de difusión se ven más limitados que durante el crecimiento, y en los diagramas de difracción sólo tendríamos una intensidad difusa entorno a las reflexiones principales, en la dirección de sus correspondientes vectores g . En nuestro caso recordamos que no hemos observado reflexiones satélite, para ninguna de las muestras estudiadas, por lo que podríamos deducir que la modulación fina se ha producido durante el enfriamiento.

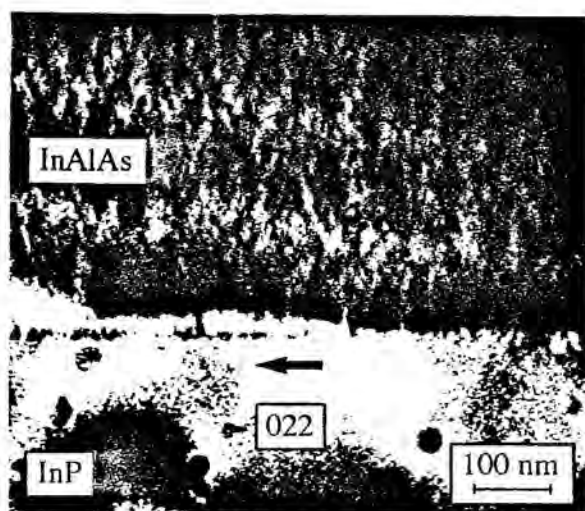


FIG. 4.18a. Imagen en sección transversal $[01\bar{1}]$ de la modulación fina. Estructura columnar en la dirección $[100]$, con modulación de contraste en la dirección $[022]$.

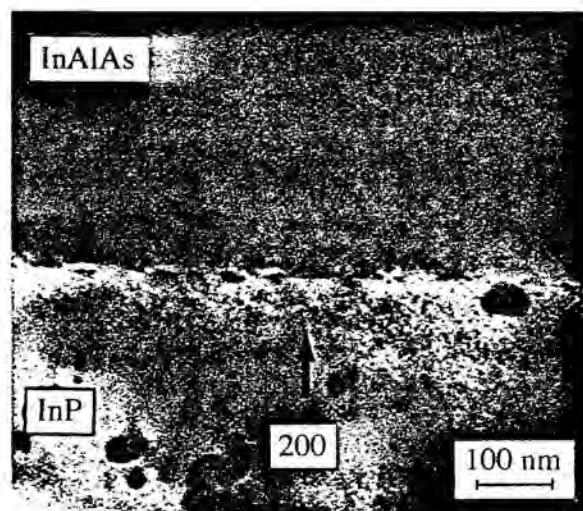


FIG. 4.18b. Extinción de la modulación fina para $g=200$. No se observa modulación de contraste en la dirección de crecimiento.

McDevitt et al.¹⁷, argumentan que, si la descomposición espinodal tuviera lugar realmente durante el enfriamiento, la modulación de contraste debería ser más frecuente en la dirección de crecimiento, dado que la relajación de los esfuerzos sería mucho más fácil justo en la dirección normal a la superficie del sustrato, por ser ésta la dimensión más pequeña de la capa. El resultado sería una modulación de contraste en la dirección $[100]$. Esta idea sin embargo, está en contradicción con nuestros resultados experimentales de las observaciones en sección transversal. En efecto, las imágenes XTEM $[01\bar{1}]$, la modulación fina se manifiesta como una estructura columnar en la

dirección [100], con contraste claro-oscuro, variable en la dirección [022] y observable en todo el espesor de la capa (Fig. 4.18a). Por el contrario, no hay modulación de contraste en la dirección [100] (Fig. 4.18b). Esta configuración indica claramente que la estructura se ha desarrollado durante el crecimiento, de acuerdo con las experiencias de McDevitt et al.¹⁷ sobre la apariencia de la modulación para distintas orientaciones del sustrato, en el crecimiento de GaInAsP sobre InP .

Además, hemos puesto de manifiesto, no sólo que la modulación fina se debe a un fenómeno que tiene lugar durante el crecimiento, sino que se trata de una estructura dinámica, cuya periodicidad varía a medida que se aumenta el espesor de la capa. Este comportamiento, se aparta de la idea de difusión atómica superficial, exclusivamente en el plano de crecimiento, apuntando más hacia un mecanismo de volumen que permita una redistribución a nivel atómico para absorber el exceso de energía al incrementar t .

b) ¿Depende λ de la composición de la capa?

A partir de las experiencias realizadas sobre las aleaciones cuaternarias de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ crecidas por LPE y MBE, adaptadas sobre el sustrato de InP , Mahajan et al.³¹ y McDevitt et al.³⁴ concluyen que, si las condiciones de crecimiento son exactamente las mismas, la modulación de contraste debe tener la misma longitud de onda sea cual sea la composición de las capas, es decir, los valores de las fracciones molares x e y . Esta hipótesis se opone a nuestros resultados experimentales referentes al grupo de muestras II, para las cuales se obtenía una reducción de λ con el aumento de x_{In} , siendo además exactamente iguales sus condiciones de crecimiento. Esta aparente contradicción se subsana si se considera que, no son estrictamente los cambios de composición los que provocan la modificación de λ , sino el esfuerzo inducido cuando las variaciones de composición implican además una desadaptación del parámetro de malla. Es decir, en nuestra opinión, las capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ crecidas en iguales condiciones, presentarán modulaciones con la misma longitud de onda siempre que los valores de x e y sean tales que supongan adaptación al InP . Por el contrario, cambios en x e y que conduzcan a una modificación del parámetro de malla respecto del InP , tendrán λ distintos. En resumen, la longitud de onda de la modulación fina, depende fuertemente de la desadaptación inicial del material, y por lo tanto de la energía elástica de deformación que varía a su vez, si se aumenta el espesor de la capa.

c) ¿Se modifica la modulación de contraste tras un recocido térmico?

Otro punto de desacuerdo aparece en las discusiones sobre el comportamiento de λ en los tratamientos térmicos de recocido. En primer lugar Glas et al.²⁰ destaca que el contraste de esta estructura fina no se ve alterado en absoluto tras este proceso térmico. Contrariamente, McDevitt et al.³⁵ han señalado que la modulación de contraste se desvanece a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de recocido. Concretamente, describen una reducción de λ desde valores de 80-100 Å a valores entre 3-4 Å, en muestras sometidas a un calentamiento a 900°C.

d) ¿Existe una relación entre λ y la temperatura de crecimiento?

No menos contradictorios son los resultados sobre la apariencia de la modulación en función de la temperatura de crecimiento. McDevitt et al.^{32,34}, han mostrado un aumento de λ con incrementos de T_g , en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crecidas sobre (100) InP por MBE. En base a la idea de separación de fases mediante difusión como causa de la modulación, determina una energía de activación de la difusión superficial de $E_s=0.35$ eV, a partir de la dependencia $\lambda^2=B \exp(-E_s/kT)$. Nuestros resultados experimentales muestran una ligera tendencia de λ hacia valores menores a medida que aumenta T_g , es decir un comportamiento justamente opuesto a los resultados de McDevitt. Sin embargo, ya hemos comentado que el rango de variación de λ con respecto a cambios de T_g , es mucho menos significativo que con respecto a t o x_{In} . Para confirmar la evolución de λ con T_g , hemos analizado un nuevo grupo de muestras de InGaAs de espesor $0.5 \mu\text{m}$, crecidas en el rango $475^\circ\text{--}560^\circ$ con valores de x muy próximos a los de adaptación al sustrato. Hemos obtenido la misma relación de λ con T_g (Fig. 4.17c), y se confirma la tendencia hacia valores menores de λ al aumentar el espesor de la capa. Un segundo grupo de muestras, esta vez de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, crecido en el rango $460^\circ\text{C--}590^\circ\text{C}$ (Fig. 4.19), no nos ha establecido una relación clara entre λ y T_g . Recientemente, las experiencias de Mahajan et al.³⁶ también destacan que no existe influencia de T_g sobre la periodicidad de la modulación fina.

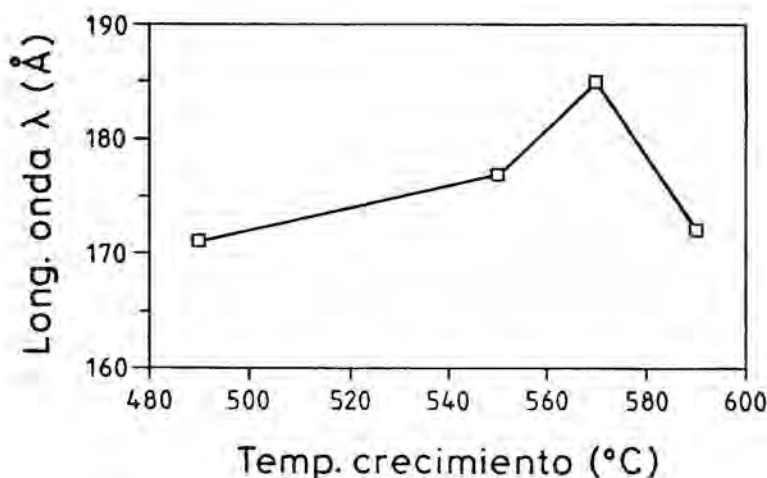


FIG. 4.19. Longitud de onda de la modulación de contraste fina observada en capas de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, en función de la temperatura de crecimiento.

Estos últimos resultados estarían en acuerdo con la teoría de Glas et al.²⁰, que enfatiza la existencia de la modulación de contraste fina, independientemente de las condiciones de crecimiento, para todas las combinaciones de elementos III-V cuyos binarios de origen no tengan el mismo parámetro de red (*). Esta hipótesis también se aleja de la consideración de la separación de fases

* Por ejemplo, no se observa modulación de contraste fina en compuestos de $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, cuyos binarios extremos GaAs y AlAs, apenas presentan desadaptación.

por difusión como la causa de la modulación fina, dado que T_g no juega ningún papel en las características de λ . Glas^{20,37}, tras el análisis detallado del contraste de la modulación fina con $\lambda \approx 10$ nm, en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ sobre InP, sugiere que se trata de un contraste de tensión provocado por un campo de deformaciones, similar al que originaba la modulación gruesa, pero no debido a una modulación de composición propiamente dicha. Este autor propone que la causa de la modulación de contraste es una fluctuación de composición inducida por la distribución estadística de los átomos de distinto radio covalente, para acomodar las nuevas longitudes de enlace, que han variado con respecto a sus valores en los compuestos binarios. Esta idea contemplaría el hecho de que la modulación fina ha sido observada universalmente para los compuestos III-V en un amplio rango de composiciones y condiciones de crecimiento. Recientemente este autor³⁸ ha presentado los resultados de las simulaciones de las imágenes de TEM realizadas según la teoría dinámica de la difracción, partiendo de una distribución de elementos según el modelo VFF(*). Estas simulaciones muestran una modulación fina de contraste de una periodicidad $\lambda \approx 10$ nm en las direcciones $\langle 010 \rangle$ que se corresponden completamente con las imágenes de TEM. Según Glas, la fluctuación estadística de composición desaparecería en aquellos compuestos para los cuales la energía de formación condujera a la formación de subredes perfectamente ordenadas de la estructura fcc³⁹. Sin embargo, McDevitt et al.³⁴ y Shahid et al.⁴⁰ han puesto énfasis en resaltar que, tanto la formación de dominios ordenados como la modulación fina (separación de fases para estos autores), son fenómenos que tienen lugar en la superficie de crecimiento y que pueden coexistir.

Hasta ahora hemos ilustrado la diversidad de resultados experimentales y sus distintas interpretaciones. A continuación, presentamos un extracto en el que se pueden englobar los distintos puntos de vista sobre las modulaciones de contraste.

- * **TEORÍA A:** Ambas modulaciones de contraste son debidas a la separación de fases por la descomposición espinodal de la aleación ternaria o cuaternaria cuando ésta ha sido crecida dentro del gap de miscibilidad. La modulación fina respondería a fenómenos de difusión en volumen y la gruesa a difusión atómica superficial durante el crecimiento.
- * **TEORÍA B:** La modulación de contraste gruesa está inducida por la existencia del gap de miscibilidad, y la modulación fina es la manifestación del campo de esfuerzos asociado a una distribución estadística de átomos de distinto radio covalente.

Los dos anteriores puntos de vista asumen, que la modulación de contraste gruesa responde a una modulación de composición real en el material, que conduce a una modulación del parámetro de malla. La relajación de las tensiones inducidas por esta modulación de a en la superficie de las láminas delgadas preparadas para TEM, provocan una curvatura de los planos de difracción, causante del contraste observado⁴¹.

* Ya comentamos en el capítulo de introducción, que este modelo considera que las longitudes de enlace no cumplen la ley de Vegard sino que los átomos sufren un desplazamiento de su posición de equilibrio para mantener en lo posible la longitud de enlace que tendría con el otro elemento en un compuesto binario.

- * **TEORÍA C:** La modulación fina es una separación de fases que tiene lugar en el plano de crecimiento durante la epitaxia y la modulación gruesa no es más que un artefacto de preparación debido a la curvatura de las láminas de TEM para acomodar las tensiones asociadas a la modulación fina.

e) La modulación gruesa ¿es un artefacto de preparación?

Según la hipótesis de McDevitt et al.^{17,32,34}, la modulación de contraste gruesa es una consecuencia de la relajación de los esfuerzos asociados a la estructura fina, relajación que tiene lugar durante el proceso de preparación de la lámina para TEM cuando el sustrato de InP ha sido completamente atacado. Entonces, se forman unos dominios superficiales que provocan una curvatura periódica de la superficie de la lámina, responsable del contraste observado. Esta teoría se fundamenta principalmente en las experiencias de recocido realizadas por el autor sobre capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ con ambas modulaciones claramente visibles. Tras un recocido a 900°C durante 30 minutos, la modulación gruesa ha desaparecido completamente mientras que la modulación fina (con $\lambda=3-4$ nm) permanece. El siguiente razonamiento es que si la modulación gruesa fuera en realidad una modulación de composición, dado que tiene un valor de Λ un orden de magnitud mayor que la modulación fina, debería tardar mucho más que ésta en desaparecer.

Volvamos nuevamente, al primer grupo de muestras estudiado, concretamente a la muestra E, correspondiente a una capa de $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$ de 1.96 μm de espesor. La figura 4.20a presentan la región más cercana a la interficie. Aquí, podemos observar la coexistencia de las modulaciones de contraste gruesa y fina. La figura 4.20b corresponde a la región más superficial de la capa de InGaAs, y en ella podemos ver solamente la estructura fina, mientras que la modulación gruesa ha desaparecido completamente. Recordamos ahora, que el modelo de Treacy contemplaba una variación del contraste con el grosor de la lámina observada en función de la relación entre t_l/Λ y ξ_g , que conducía a una atenuación de la modulación en los límites extremos de lámina delgada y gruesa. McDevitt et al.¹⁷ explican esta extinción de la modulación considerando que en las láminas muy delgadas, los esfuerzos asociados a la modulación fina no son suficientes para producir su deformación y por otro lado, que si la lámina es demasiado gruesa, se necesitarían tensiones mucho mayores para inducir la deformación en dominios.

La caracterización de las muestras en sección transversal, ya había puesto en duda la idea de que la modulación fina induce la aparición de la gruesa. En la figura 4.5a hemos visto que la modulación fina se extendía por toda la capa mientras que la gruesa sólo se observa en 0.5 μm sobre la interficie. No obstante, realizaremos la discusión en base a las imágenes de sección planar en el eje de zona (100), para situarnos en las mismas condiciones que en las experiencias de McDevitt. En nuestro caso, las observaciones de la figura 4.20 han sido realizadas en muestras aproximadamente del mismo espesor, pero a distintas distancias de la interficie, mediante el bombardeo iónico selectivo con control preciso del tiempo de ataque descrito en el capítulo II. Es decir, que la desaparición de la modulación gruesa en la figura 4.20b no es debida a una variación del espesor de la región examinada.

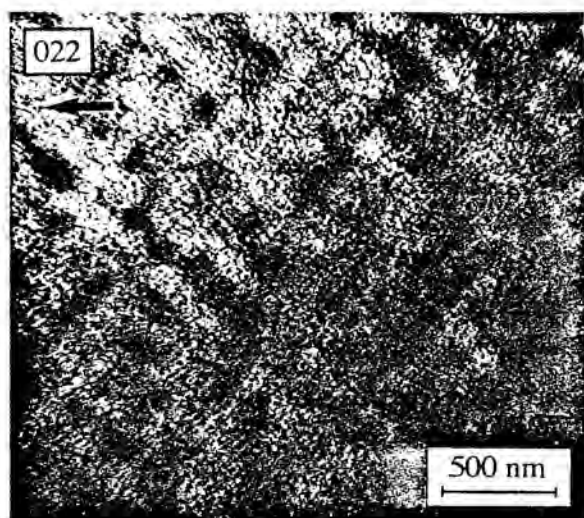


FIG. 4.20a. Modulaciones de contraste en la capa más gruesa de InGaAs ($x=54.3\%$, $t_E=1.96\ \mu\text{m}$). a) En la región cercana a la interfaz, ambas modulaciones son visibles.

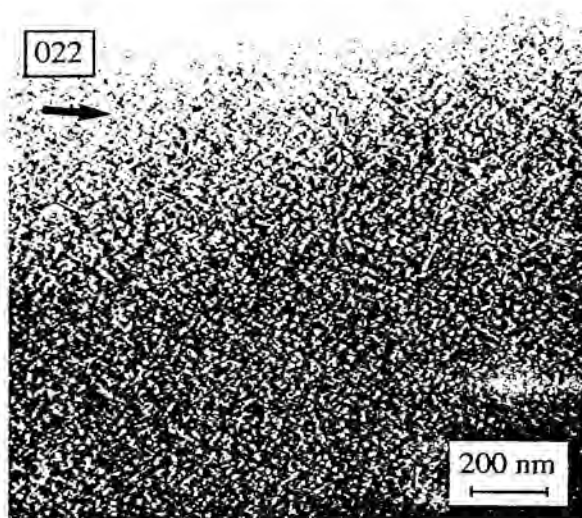


FIG. 3.20b. En la región superficial de la capa de InGaAs, con el sustrato de InP completamente atacado, la modulación gruesa ha desaparecido y solamente se observa la fina.

Por otro lado, según el esquema de la figura 2.13, la imagen 4.20b, corresponde al esquema b1, y por lo tanto estamos observando en una zona en la que el sustrato se ha atacado completamente. De forma similar, la figura 4.20a corresponde al esquema c2, es decir primero se ha bombardeado la capa de InGaAs, y luego se ha finalizado el adelgazamiento bombardeando el InP, por lo que estamos observando una región en la que aún existe sustrato. En otras palabras, en un caso, tenemos sólo modulación fina en una lámina con el sustrato rebajado y en el otro, ambas modulaciones en una lámina en la que todavía hay InP. Por lo tanto, la idea de que las tensiones asociadas a la modulación fina causan la modulación gruesa al atacar el sustrato parece realmente fuera de lugar.

Por otro lado, Roura et al.⁴² han realizado medidas de Absorción Óptica sobre las capas de $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$ (grupo I), para determinar la energía de la banda prohibida, el desdoblamiento de la banda de valencia en E_{HH} y E_{LH} , y la dispersión energética σ_E . Recordamos que en estas muestras coexisten las modulaciones gruesa y fina, hasta unas $0.5\ \mu\text{m}$ sobre la interfaz. Una vez analizadas las capas en todo su espesor, se llevó a cabo un ataque químico con una solución $\text{CH}_3\text{OH}:\text{Br}$ (1:39), para eliminar las zonas superiores de la capa. Se analizaron de nuevo las muestras, y por sustracción se determinó el espectro de absorción correspondiente a la región de la capa en la que solamente se tenía una modulación gruesa, observando una disminución de σ_E a medida que aumentaba el espesor de la capa. Además se obtuvieron valores muy distintos de este parámetro entre las regiones en las que sólo se tenía modulación fina o bien sólo modulación gruesa, mostrando la distinta naturaleza de ambas morfologías. Finalmente, pues, considerar la modulación gruesa como un simple artefacto, resulta una simplificación excesiva de la problemática real.

f) Origen de la modulación de contraste fina

Seguidamente pasaremos a exponer un nuevo criterio para la formación de la modulación de contraste fina⁴³. En vista de la dependencia de los valores de λ con los parámetros t , x_{In} (f) y T_g , podemos realizar las siguientes consideraciones:

- * Si el origen de la modulación fuera una separación de fases por difusión durante el crecimiento, (ya sea en volumen o en superficie), la longitud de onda de la modulación debería tender hacia valores sensiblemente más altos a medida que T_g aumenta, puesto que los coeficientes de difusión también serían mayores. Nuestros resultados en las capas de $In_xGa_{1-x}As$ y $In_yAl_{1-y}As$ han puesto de manifiesto sólo una ligera dependencia de λ con T_g . Por lo tanto, deducimos que la modulación fina observada en nuestras capas no es debida a una separación de fases por difusión.
- * La evolución de λ con t y x_{In} , cuestiona un origen puramente estadístico y más bien apunta a un estado de equilibrio energético del sistema. Otros resultados, además de esta caracterización estructural por TEM, avalan esta hipótesis. Roura et al.⁴² han observado una reducción monótona de la dispersión σ_E de los espectros de absorción óptica, a medida que aumentaba T_g , evolución que no debería producirse si se tratara de un efecto simplemente estadístico.
- * Los valores de λ que nosotros hemos determinado (en el rango 170-300Å), son en general mayores que los mostrados por otros autores ($\lambda = 100\text{Å}$).

Siguiendo las hipótesis de Glas²⁰ y Letardi et al.⁴⁴, consideramos, que la causa inicial de la modulación fina, debe encontrarse en el estado de deformación de los enlaces atómicos entre los elementos de un compuesto $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ o $A_xB_{1-x}C$ con respecto a los valores que tendrían si se tratara de una aleación binaria. Veamos, si el desarrollo de esta idea contempla los resultados experimentales observados.

- * La primera aproximación para describir la localización de los átomos en una combinación de fases binarias, se basaba en el modelo VCA ("Virtual Crystal Approximation"). En él, la longitud de los enlaces se determinaba de acuerdo a la ley de Vegard, es decir, mediante una relación lineal en función de la composición x del compuesto. Sin embargo, posteriores mediciones mediante EXAFS ("Extended X-Ray Absorption Fine Spectroscopy")⁴⁵, han determinado que las longitudes de enlace entre los elementos, A-C y B-C para un ternario, tienden a mantener los que les eran propios en la combinación binaria AC y BC, a la vez que se tiene un desplazamiento del átomo central del tetraedro base. Ello induce unos esfuerzos longitudinales y de curvatura sobre el enlace. La descripción del cristal según los valores de estas fuerzas y de los desplazamientos atómicos con respecto a la red binaria (Fig. 4.21), constituye el modelo llamado de fuerzas de valencia VFF ("Valence Force Field").

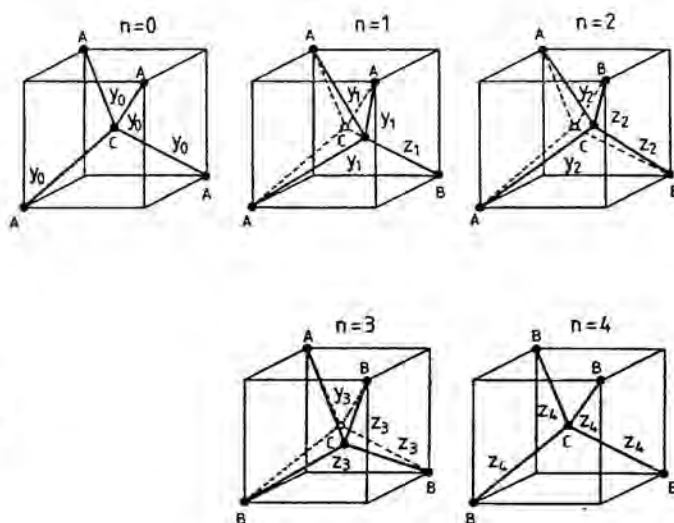


FIG. 4.21. Desplazamiento del átomo central de la unidad tetraédrica para los distintos valores de n , en función de la diferencia de longitudes de enlace entre In-As y Ga-As.

Como consecuencia, las cuatro posibles unidades tetraédricas de la estructura fcc, no son igualmente probables, sino que los átomos se distribuyen para alcanzar un estado de mínima energía libre de Gibbs, o lo que es lo mismo, para acomodar con el menor gasto de energía la diferencia de longitudes de enlace (en nuestro caso, un 7% entre los enlaces In-As y Ga-As).

- * Si consideramos la contribución a la energía de Gibbs F , de la entalpía H y entropía S de formación de la aleación $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$, tendríamos $F=H-TS$, donde H , podría descomponerse en dos términos $H^e + H^f$, correspondientes a la energía de cohesión de los enlaces en estado relajado (en los binarios) y a la contribución de la deformación, respectivamente. El estado de mínima energía resultaría de la minimización de F con respecto a la distribución de enlaces (modelo CVM "Cluster Variation Method"⁴⁶). Los cálculos termodinámicos de Ichimura et al.⁴⁷, han mostrado que el término de energía adicional debido al estado de deformación de los enlaces en el ternario, respecto de los valores en los respectivos binarios, constituye el término principal de la entalpía de formación ΔH , dominando incluso sobre el término de entropía ΔS y permitiendo entonces una configuración no completamente desordenada. Podemos intentar ver este fenómeno de una forma más intuitiva. Consideramos que en el estado inicial tenemos dos fases α y β , y que el estado final será la fase mezclada $\alpha\beta$. La variación de la energía libre del sistema respecto del hipotético estado inicial resulta:

$$\Delta F = \Delta H^e + H_{\alpha\beta}^f - T(S_{\alpha\beta} - S_{\alpha+\beta}) \quad (14)$$

Dado que la entalpía de formación de una aleación pseudobinaria es alta, en las condiciones usuales de temperatura de la epitaxia, la contribución del término

de entropía $-T\Delta S$, no es muy importante. Por lo tanto, la energía libre de Gibbs del sistema será menor cuanto menor sea $H_{\alpha\beta}^I$, es decir cuanto menor sea la contribución a la energía del estado deformado de los enlaces en la situación final. Por lo tanto, el sistema tiende a separarse en las fases binarias iniciales produciéndose la descomposición espinodal por debajo de una cierta temperatura crítica T_c ($T_g < T_c$).

- * Para temperaturas de crecimiento intermedias, el término $-T\Delta S$ va ganando importancia frente al término de entalpía, y por lo tanto, el sistema no requiere una disminución máxima de $H_{\alpha\beta}^I$ para reducir su energía libre. En estas condiciones, podemos tener una estabilización del compuesto manteniendo un cierto grado de mezcla de sus constituyentes, (en otras palabras sin llegar a una separación total en fases α y β). Los cálculos de los diagramas de fase de aleaciones pseudobinarias de Ferreira et al.⁴⁸, basados en una teoría microscópica de interacción electrónica entre átomos, según el índice de coordinación desde $n=0$ a $n=4$ y el orden de vecindad considerado, ha mostrado que el estado de mínima energía corresponde a una distribución no aleatoria de enlaces, es decir, a una mayor probabilidad para unas ciertas agrupaciones de entre las posibles coordinaciones AB_3C , A_2B_2C , A_3BC , A_4C y B_4C de la unidad tetraédrica. Este sería el origen de la aparición de superestructuras ordenadas LRO ("Long Range Order"), descritas en el apartado 1.2.7, para el crecimiento de materiales ternarios y cuaternarios, que dependen además fuertemente de la configuración de saltos en la interficie según la orientación del sustrato^{49,50}.
- * Finalmente, a temperaturas altas, $T \gg T_c$, el término de entropía domina y por lo tanto se favorece el crecimiento del compuesto completamente desordenado (combinación estable a T_g por encima de la isoterma del gap de miscibilidad).
- * Recientemente Stringfellow et al.⁵¹ han argumentado que el orden también puede desaparecer a temperaturas bajas, debido a los efectos cinéticos del proceso de epitaxia, como son la limitación de la difusión y la velocidad de crecimiento v_c , además de otras contribuciones como la orientación del sustrato y el tipo de saltos en la superficie de crecimiento. Así, pone el ejemplo de la desaparición de una estructura ordenada en el GaAsSb crecido a $T_g=550^\circ\text{C}$, y $v_c=1.2 \mu\text{m/h}$ y su reaparición si se reduce en un factor 2 el valor de v_c . Es posible, entonces, que en determinadas condiciones de epitaxia, la limitación cinética del proceso conduzca a una situación intermedia entre la separación de fases y la ordenación completa LRO, es decir, a una distribución no aleatoria de tetraedros, formando una agrupación espacial de las unidades correspondientes a un determinado valor del índice n . Esta configuración, que denominaremos SOC ("short order clustering"⁵²), podría dar lugar a zonas ricas en Ga y zonas ricas en In, y por lo tanto a variaciones locales del parámetro de malla cuyos esfuerzos asociados originarían la modulación de

contraste fina observada en nuestras muestras de InGaAs. De hecho, las condiciones de crecimiento de estas capas, con una $v_c \approx 0.8 \mu\text{m/h}$ y temperaturas relativamente bajas, las sitúan dentro de un claro dominio de limitación cinética.

En resumen, hemos descrito una evolución de la estructura microscópica más estable de la aleación ternaria, en función de su temperatura de crecimiento, en base a un balance termodinámico de minimización de la energía libre de Gibbs. La figura 4.22 muestra esquemáticamente esta evolución. A temperaturas $T_g \ll T_c$, la reducción de término H^f impone una separación de las fases (Fig. 4.22a). A T_g ligeramente superiores y gracias a las limitaciones cinéticas de MBE, podemos tener una estabilización del sistema manteniendo un cierto grado de mezcla de las fases mediante una agrupación SOC (Fig. 4.22b). Para T_g muy próximas a T_c , el sistema tiende a estabilizarse en estructuras ordenadas LRO (Fig. 4.22c). Finalmente, a $T_g \gg T_c$, el material presentaría una morfología completamente desordenada (mezcla total de las fases α y β) (Fig. 4.22d).

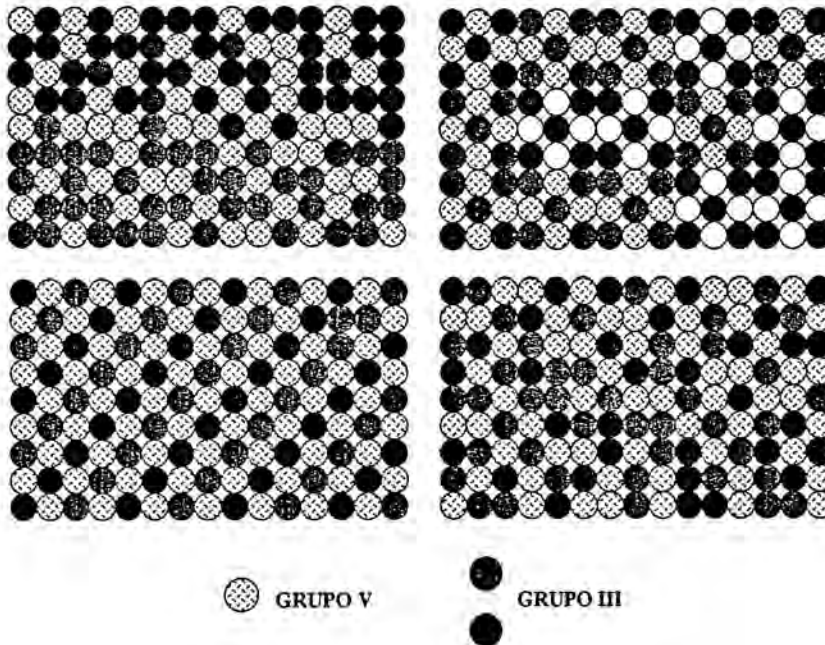


FIG. 4.22. Evolución de la estructura microscópica con la temperatura de crecimiento para un material ternario. *a)* Separación de fases a $T_g \ll T_c$. *b)* Estabilización del material por limitaciones cinéticas mediante una distribución en agregados SOC. *c)* Estabilización de las fases perfectamente ordenadas LRO a $T_g = T_c$. *d)* A $T_g \gg T_c$, el material crece en estado estable, con los elementos III-V distribuidos aleatoriamente en sus respectivas subredes fcc, obteniendo un desorden completo.

Sugerimos que la modulación fina observada en las imágenes de TEM, constituye la manifestación de las tensiones asociadas a la distribución microscópica en agregados (SOC) de los constituyentes del material ternario. Consideramos que esta distribución es la configuración de mínima energía libre del material, cuya composición y T_g lo sitúan dentro del gap de miscibilidad. Veamos si esta hipótesis contempla los resultados experimentales expuestos anteriormente.

Zunger et al.⁴⁶ han mostrado que la estabilización de un compuesto por crecimiento pseudomórfico no se debe esencialmente a los esfuerzos inducidos por la desadaptación entre capa y sustrato, sino a la propia diferencia de parámetro entre los binarios AC y BC. En otras palabras, se tiene efecto estabilizador "del sustrato", siempre que los binarios iniciales estén desadaptados. Así, cuando se estuviera creciendo una aleación en condiciones de T_g y composición dentro del gap de miscibilidad, la distribución en agregados en función de la diferencia de parámetro entre AC y BC, podría constituir un mecanismo de autoestabilización del compuesto. Por esta razón, sugerimos además, que esta configuración SOC es la más frecuente para los compuestos ternarios y cuaternarios de elementos III-V cuando se obtienen mediante crecimiento epitaxial a temperaturas intermedias. Esto explicaría por qué la modulación fina es una estructura observada en un amplio dominio de composiciones y temperaturas.

La tendencia de λ a valores menores a medida que aumenta T_g , respondería a una evolución natural hacia un desorden completo, es decir a una transición desde la figura 4.22b a 4.22d. Sin embargo, en condiciones particulares de crecimiento, es posible que esta distribución en agregados SOC, coexista con una cierta extensión de dominios ordenados LRO, cuyo tamaño no presenta una clara dependencia con T_g : por ejemplo, Chen et al.⁵³ han mostrado regiones más amplias de orden a $T_g=670^\circ\text{C}$ que a $T_g=620^\circ\text{C}$ en GaAsP crecido sobre (100) GaAs(*), Goral et al.⁵⁴ han señalado la tendencia hacia mayor orden en el GaInP₂ crecido a 670°C y 740°C que a 600°C . Por el contrario Chu et al.⁵⁵ han determinado una tendencia a la disminución del grado de orden con un aumento de T_g , indicando eso sí, la existencia de una transición entre orden y desorden a cierto límite a alta temperatura dependiendo de la composición. Esto explicaría por qué algunos autores relatan la coexistencia de modulación fina y orden. En nuestra opinión, es posible incluso, que durante el crecimiento se tenga una estructura ordenada, que se desestabilice durante el enfriamiento hacia una separación de agregados, tal como han mostrado nuestros análisis por TEM, de la estructura tipo CuPt en el GaInP⁵⁶. Finalmente, a T_g mucho más altas (Stringfellow señala 460°C para el InGaAs), la configuración más favorable sería una distribución completamente aleatoria de los elementos III-V en sus respectivas subredes.

Llegado a este punto, podemos señalar que nuestros resultados experimentales muestran la existencia de modulación fina en un rango de T_g entre 450°C - 550°C para el InGaAs (débilmente tensionado), con λ entre 170 - 300\AA . Si ahora resumimos los resultados de otros autores, observamos que describen valores de λ no superiores a 150\AA y en rangos de temperatura de crecimiento mucho más altos, entorno a los 650°C , para capas también adaptadas al sustrato. En vista a estos dos rangos de λ y T_g , sugerimos la existencia de dos fenómenos distintos que dan lugar a la aparición de un contraste semejante en TEM. En primer lugar, la distribución en agregados, si T_g es suficientemente baja para que $H_{\alpha\beta}^t$ domine sobre el término $-T\Delta S$, sin llegar a provocar la descomposición espinodal; ésta configuración produciría variaciones locales del parámetro de malla y por lo tanto un campo de deformaciones que daría lugar a una modulación de contraste fina del mismo tipo que la descrita en este apartado, es decir con $\lambda \geq 150\text{\AA}$ y variable, en función de la energía elástica almacenada en el material; esta modulación podría verse atenuada al someterse a un tratamiento térmico, que condujera

* Este autor pone de manifiesto también la importancia de la orientación del sustrato y discute el origen de las estructuras ordenadas en función de la reconstrucción superficial.

a la equiparación de la probabilidad de formación de agregados y aumentara el desorden en el sistema. En segundo lugar, cuando T_g es suficientemente alta para invertir la relación entre los términos ΔH^1 y $T\Delta S$, se tiene una distribución completamente estadística; este desorden completo también produciría una modulación de contraste, que ahora llamaremos ultrafina, de período entre 3-10 nm, que correspondería a la estructura descrita por Glas en sus simulaciones basadas en el modelo VFF; esta estructura sería independiente de la temperatura y duración de los procesos de recocido.

Esta nueva concepción sobre la existencia de los dos tipos de modulación fina y ultrafina, aparece de hecho, a raíz de las discusiones sobre los resultados experimentales de Seong et al.⁵⁷ y Peiró et al.⁴³ y de las simulaciones teóricas de Glas³⁸. La existencia de estas dos estructuras, explica muchas de las contradicciones expuestas al principio de este apartado. Como ejemplo, recordamos que la teoría de Glas^{37,38}, sugería que la modulación de contraste fina (que ahora hemos pasado a llamar ultrafina), dejaría de aparecer sólo en aquellas capas en las que se hubiera desarrollado un orden específico. Por el contrario Sahid et al.⁴⁰ han mostrado la coexistencia de ambos fenómenos. Si consideramos que la modulación fina es una consecuencia de la estabilización de una morfología no desordenada, parece posible comprender que coexista con una ordenación de mayor grado como las superestructuras de las fcc, apareciendo entre los dominios de perfecto orden.

Nos permitimos ahora hacer un breve inciso, y volver sobre las capas de InAlAs de temperatura variable estudiadas en el capítulo III. Estas muestras también presentaban un modulación de contraste fina, cuyos valores corresponden a los de la figura 4.19. Sher et al.⁵⁸ han mostrado que la diferencia de energía de activación para la formación de vacantes en aleaciones sustitucionales, favorece los fenómenos de segregación. Además, dado que esta activación depende de la configuración del sistema en el entorno del átomo que debe dejar su posición, en situaciones de SOC, es posible la aparición de canales de difusión preferencial o incluso la formación de una oscilación de composición vertical, que origina una nueva configuración metaestable, cuya energía sería intermedia entre la correspondiente a un material perfectamente homogéneo, y la de otro descompuesto espinodalmente. Esto explicaría por qué las inhomogeneidades de composición observadas en las muestras de InAlAs se producen preferentemente en unos planos cristalográficos determinados(*). Con esto, creemos que todas las consideraciones realizadas hasta ahora son del todo compatibles con las conclusiones del capítulo III.

Hasta ahora, hemos apuntado a que un compuesto crecido dentro del gap de miscibilidad tiende a una estabilización por debajo de la temperatura crítica T_c , mediante la ordenación de sus constituyentes (ya sea en orden de alto grado o de ordenación limitada SOC). No obstante, aún existe un límite de temperatura por debajo del cual el balance energético sigue favoreciendo la descomposición espinodal. Si además también se tiene en cuenta los efectos cinéticos comentados, es posible que esta descomposición espinodal no de lugar a una separación total de fases, sino a una modulación de composición macroscópica, que originaría la aparición de la modulación de contraste

* Recordamos que habíamos observado una inhomogeneidad de composición preferencial en los planos $\{101\}$.

gruesa^(*). De alguna forma, esta configuración también constituye una disminución del término de tensión por deformación de los enlaces respecto de los binarios, en tanto las oscilaciones de concentración implican una disminución local de x_{In} y x_{Ga} , lo cual supone un cierto acercamiento hacia los respectivos binarios.

A partir de la dependencia de los valores de λ y Λ con el espesor de la capa, es obvio que ambas modulaciones deben ser compatibles con un comportamiento dinámico a medida que aumenta la energía elástica del sistema. Para la modulación fina (estructura SOC), esto significa que debe existir una difusión que permita modificar la concentración local de agregados para ir reduciendo la energía libre del sistema y acomodar el incremento de energía elástica debida a la desadaptación entre capa y sustrato. En el caso de la modulación gruesa, la disminución de Λ implica un corrimiento de los picos de concentración máxima de Ga e In. Varios autores habían argumentado que los coeficientes de difusión superficial eran insuficientes incluso para originar una longitud de onda λ como la de la modulación fina, por lo que más inverosímil resulta pensar que se pudiera desarrollar una modulación de composición de periodicidad del orden de nm. Para afrontar esta afirmación, podemos simplemente comentar algunos valores recogidos en la literatura, por ejemplo, las medidas de D_s para la difusión superficial del Ga, que resultan entre 1-2 $\mu\text{m}^2/\text{s}$ según Hata et al.^{59,60}, o para el In, determinadas por Arent et al.⁶¹, que son de $\sim 125\mu\text{m}^2/\text{s}$, ambas sobre sustratos (100) de GaAs.

Ahora bien, dado que las modificaciones de las periodicidades Λ y λ al aumentar el espesor de la capa apuntan a una difusión en volumen, y no superficial, no podemos zanjar aquí la cuestión. Consideremos por ejemplo, los coeficientes de difusión volúmica D , determinados por Mukai et al.⁶² y Fujii et al.⁶³, a partir de experiencias de interdifusión de los elementos V en procesos de recocido a $T=600-650^\circ\text{C}$, en la interficie entre InGaAs/InP. Si tomamos un valor $D=5\times 10^{-15}\text{ cm}^2/\text{s}$, y calculamos el tiempo que tardaría en recorrer una distancia L (Λ para la modulación gruesa y λ para la fina), mediante la relación $L=(Dt)^{1/2}$, se obtienen tiempos $t_\lambda \approx 4.8\text{ min}$ y $t_\Lambda \approx 14\text{ h}$. Teniendo en cuenta la velocidad de crecimiento de las muestras, $v_c=0.85\text{ }\mu\text{m/h}$, se habría tardado unos 25 min en crecer la capa de InGaAs de 0.29 μm de espesor, que es la que presenta el valor más alto de λ . Así, vemos no sólo que es posible que se produzca esa periodicidad λ de la modulación fina, sino que se modifique su valor durante las 2.5 horas que se tardaría en epitaxiar la muestra más gruesa. Esto, ya no resulta tan evidente para la modulación gruesa, sin embargo, creemos que un simple razonamiento permite ver que sí es posible tener una modulación de composición con máximos de concentración separados una distancia Λ , a pesar de los bajos coeficientes de difusión volúmica. Sencillamente, basta con considerar que los átomos no necesariamente deben recorrer la distancia Λ antes de incorporarse en su localización definitiva, sino que resulta más lógico pensar en un corrimiento de los átomos mediante un mecanismo de activación de vacantes que finalmente conduce a una mayor densidad de un cierto elemento en posiciones quasiperiódicas.

Finalmente, tal como nos han mostrado los resultados experimentales la modulación gruesa y fina pueden coexistir. Recientemente Kazakov et al.⁶⁴ han señalado que los criterios termodinámicos de estabilización deben tener en cuenta además, la anisotropía de las aleaciones ternarias y cuaternarias en la estructura fcc, para las cuales, la función de Gibbs resulta mucho más compleja,

* De hecho, la teoría de Cahn⁸ ya predecía esta variación sinusoidal para la descomposición espinodal de las aleaciones metálicas.

debido a las variaciones de curvatura de dicha función. En este caso, el compuesto puede resultar estable o inestable para modificaciones muy pequeñas de las condiciones de crecimiento, de forma que tanto si se tiene una configuración metaestable SOC de dominios In-ricos o Ga-ricos, como una superestructura ordenada, el sistema puede derivar hacia una desestabilización, que en nuestro caso podría corresponder a una modulación de composición.

4.3.5 CONCLUSIONES

Tras el estudio por TEM de la modulación de contraste fina en el eje de zona (100), en capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, podemos extraer las siguientes conclusiones:

- * Hemos mostrado que la periodicidad de la modulación de contraste fina tiende hacia valores menores a medida que aumenta el espesor de la capa y la desadaptación entre capa y sustrato. Por el contrario no hemos visto una relación clara de λ con T_g . Estas variaciones de λ estaban en contradicción con la teoría de que su origen era debido a una fluctuación de composición puramente estadística.
- * El estudio de la evolución de la morfología de las modulaciones fina y gruesa, con la distancia a la interficie, nos ha permitido demostrar que la modulación gruesa no es un artefacto de preparación producido por los esfuerzos asociados a la modulación fina cuando el sustrato se ha atacado completamente.
- * Finalmente, la comparación de nuestros propios resultados, con otras experiencias e interpretaciones desarrolladas en la literatura, nos ha llevado a la conclusión de que existen dos tipos de modulaciones de longitud de onda en el rango de las decenas de nm. Una primera modulación fina (λ entre 300 Å y 170 Å), cuyo origen se ha atribuido a una estabilización de una estructura no desordenada en agregados SOC, como consecuencia del estado tensionado de los enlaces atómicos en el compuesto ternario, con respecto al enlace en una aleación binaria. La segunda modulación es ultrafina ($\lambda \leq 10\text{nm}$) y se debe a las tensiones inherentes a una distribución completamente aleatoria de los elementos III-V, cuando se epitaxia un compuesto ternario cuyos binarios de origen están desadaptados.

4.4 CONCLUSIONES GENERALES

Hemos realizado la caracterización por TEM en sección planar y transversal de capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de espesor, composición y temperatura variable. Las condiciones de crecimiento de estas muestras, las sitúan dentro del dominio de inmiscibilidad previsto por las condiciones termodinámicas. Tras el estudio estructural hemos extraído las siguientes conclusiones:

- * Los enlaces In-As y Ga-As están sometidos a una deformación con respecto a su estado relajado en los compuestos binarios InAs y GaAs origen de la combinación ternaria. El balance energético entre los términos de entropía y entalpía de formación, permite que el sistema alcance un equilibrio de mínima energía sin llegar a la separación de fases, con distinta configuración en función de la temperatura y velocidad de crecimiento.
- * Hemos establecido que para el InGaAs, crecido en el rango de temperaturas 450°C-550°C, la estabilización por crecimiento pseudomórfico conduce a un estado de separación limitada SOC. Esta configuración implica una distribución no homogénea de enlaces, que da lugar a zonas ricas en Ga y zonas ricas en In cuyas tensiones originan una modulación fina de contraste en TEM, de longitud de onda entre 170-300 Å.
- * Hemos observado una modulación de contraste gruesa asociada a una modulación de composición, exclusivamente en las capas de $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$ crecidas a 515°C y $v_c = 0.85 \mu\text{m/h}$. Consideramos que en estas condiciones de epitaxia, el sistema se sitúa en el límite de descomposición espinodal, y el crecimiento con modulación de composición constituye un mecanismo de autoestabilización o mínima descomposición, en esta situación crítica. Este valor de T_g , es próximo a aquellos en los que se observa modulación de contraste para otros materiales obtenidos mediante MBE²⁰. En general, para otras técnicas de epitaxia como VPE o LPE, este valor de temperatura es mucho mayor, ampliando de hecho el dominio de inmiscibilidad.

REFERENCIAS

- [1] R.H. Williams. "Growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ layers by MBE. Alloy clustering in InAlAs". *Technical report WP111, ESPRIT Basic Research Action n° 3086*, (1990).
- [2] S.A. Clark, J.E. Macdonald, D.I. Westwood y R.H. Williams. "Relaxation in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ for compressive and tensile strain". *J. Cryst. Growth* **121**, 743 (1992).

- [3] F. Peiró, A. Vila, A. Cornet, A. Herms, J.R. Morante, S. Clark y R.H. Williams. "Characterization of strained $\text{In}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{As}$ layers grown on InP substrates". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **117**, 519 (1991).
- [4] F. Peiró, A. Cornet, A. Herms, J.R. Morante, S. Clark y R.H. Williams. "Influence of the composition modulation on the relaxation of $\text{In}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{As}$ strained layers". *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1957 (1991).
- [5] F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, S. Clark y R.H. Williams. "Evolution upward from the interface of the coarse structure existing in inhomogeneous III-V epitaxial layers". *I Coloquio Franco-Ibérico de Microscopía Electrónica* **1**, 272, Ed. Univ. Barcelona (1991).
- [6] F. Peiró, A. Cornet, A. Herms, J.R. Morante, S. Clark y R.H. Williams. "Composition modulations effects on the generation of defects in $\text{In}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{As}$ strained layers". *Mat. Sci. Forum* Vol. **83-87**, 1285 (1992).
- [7] F. Peiró, A. Cornet, A. Herms, J.R. Morante, S. Clark y R.H. Williams. "Evolution upward from the interface of the coarse structure existing in inhomogeneous III-V epitaxial layers". *Mat. Lett.* **13**, 47 (1992).
- [8] J.W. Cahn. "Phase separation by spinodal decomposition on isotropic systems". *J. Chem. Phys.* **42**, 93 (1965).
- [9] B. De Crémoux. "Instability criteria in ternary and quaternary III-V epitaxial solid solutions". *J. Phys.* **43**, C5-19 (1982).
- [10] G.B. Stringfellow. "Miscibility gaps in quaternary III-V alloys". *J. Cryst. Growth* **58**, 194 (1982).
- [11] G.B. Stringfellow. "Immiscibility and spinodal decomposition in III-V alloys". *J. Cryst. Growth* **65**, 454 (1983).
- [12] M. Quillec, C. Daguet, J.L. Benchimol y H. Launois. " $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ alloy stabilization by the InP substrate inside an unstable region in liquid phase epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **40**, 325 (1982).
- [13] S.N.G. Chu, S. Nakahara, K.E. Strege y W.D. Johnston, Jr. "Surface layer spinodal decomposition in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ and $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ grown by hydride transport vapor-phase epitaxy". *J. Appl. Phys.* **57**, 4610 (1985).
- [14] D. Cherns, P.D. Greene, A. Hinsworth y A.R. Preston. "Phase separation in GaInAsP epitaxial layers". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **87**, 83 (1987).
- [15] S. Mahajan, B.V. Dutt, H. Temkin, R.J. Cava y W.A. Bonner. "Spinodal decomposition in InGaAsP epitaxial layers". *J. Cryst. Growth* **68**, 589 (1984).
- [16] A.J. Bons, Y.S. Oei y F.W. Schapink. "Periodic TEM contrast modulations in LPE-grown $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ lattice matched to InP". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 161 (1989).
- [17] T.L. McDevitt, F.S. Turco, M.C. Tamargo, S. Mahajan, D.E. Laughlin, V.G. Keramidas y W.A. Bonner. "Effects of substrate orientation on phase separation in InGaAs and InGaAsP epitaxial layers". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 173 (1989).
- [18] P. Hénoc, A. Izrael, M. Quillec y H. Launois. "Composition modulation in liquid phase epitaxial $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ layers lattice matched to InP substrates". *Appl. Phys. Lett.* **40**, 963 (1982).
- [19] O. Ueda, S. Isozumi y S. Komiya. "Composition-modulated structures in InGaAsP and InGaP liquid phase epitaxial layers grown on (001) GaAs substrates". *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L241 (1984).
- [20] F. Glas. "TEM and STEM observations of composition variations in III-V semiconductors". *NATO ASI Series B203*, 217, Plenum Press, New York (1989).
- [21] M. Atzmon, D.A. Kessler y D.J. Srolovitz. "Phase separation during film growth". *J. Appl. Phys.* **72**, 442 (1992).
- [22] M.M. Treacy, J.M. Gibson y A. Howie. "On elastic relaxation and long wavelength microstructures in spinodally decomposed $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ epitaxial layers". *Philos. Mag.* **A51**, 389 (1985).

- [23] A.G. Cullis, D.J. Robbins, A.J. Pidduck y P.W. Smith. "The structural morphology of SiGe alloy layers grown on Si by low pressure chemical vapour deposition". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **117**, 439 (1991).
- [24] A.G. Cullis, D.J. Robbins, A.J. Pidduck y P.W. Smith. "The characteristics of strain-modulated surface undulations formed upon epitaxial $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy layers on Si". *J. Cryst. Growth* **123**, 333 (1992).
- [25] Z. Sobiesierski, S.A. Clark, R.H. Williams, A. Tabata, T. Benyattou, G. Guillot, M. Gendry, G. Hollinger y P. Viktorovitch. "Observation of photoluminescence from InAs surface quantum wells grown on InP(100) by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1863 (1991).
- [26] N. Kuwano, T. Goto, G. Oki, S. Uchiyama y K. Iga. "Lattice contrast around heterointerface in $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ laser diode wafer grown by liquid phase epitaxy". *J. Electron. Microsc.* **38**, 1 (1989).
- [27] H. Kakibayashi y F. Nagata. "Composition analysis of $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ superstructure by CAT method". *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L905 (1985).
- [28] F. Glas. "Elastic state and thermodynamical properties of inhomogeneous epitaxial layers: Application to immiscible III-V alloys". *J. Appl. Phys.* **62**, 3201 (1987).
- [29] H.P. Strung. "Defect structure in low and high misfit systems". *NATO ASI Series Vol. B 203*, 369, Plenum Press, New York (1989).
- [30] A.G. Norman y G.R. Booker. "Transmission electron microscope and transmission electron diffraction observations of alloy clustering in liquid-phase epitaxial (001) GaInAsP layers". *J. Appl. Phys.* **57**, 4716 (1985).
- [31] S. Mahajan, M. Shahid y D.E. Laughlin. "Current status of atomic ordering and phase separation in ternary and quaternary III-V compounds semiconductors". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 143 (1989).
- [32] T.L. McDevitt, S. Mahajan, D.E. Laughlin, W.A. Bonner y V.G. Keramidas. "Two-dimensional phase separation in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ epitaxial layers". *Phys. Rev.* **B45**, 6614 (1992).
- [33] F. Peiró, A. Cornet, A. Herms, J.R. Morante, S.A. Clark y R.H. Williams. "Fine speckle contrast in InGaAsP systems: influence of layer thickness, mismatch and growth temperature". *J. Appl. Phys.* (1993).
- [34] T.L. McDevitt, S. Mahajan, D.E. Laughlin, W.A. Bonner y V.G. Keramidas. "Surface phase separation and ordering in compound semiconductor alloys". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **198**, 609 (1990).
- [35] T.L. McDevitt, S. Mahajan, D.E. Laughlin, W.A. Bonner y V.G. Keramidas. "Effects of annealing on phase separated microstructures in InGaAsP epitaxial layers". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **117**, 477 (1991).
- [36] K. Lee, W.C. Johnson, S. Mahajan. "Phase separation in LPE grown InGaAs layers lattice matched to InP". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Fall Meeting, Paper B11.12*, Boston (1992).
- [37] F. Glas. "The origin of the diffuse streaks in the diffraction patterns of ternary and quaternary III-V alloys". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 167 (1989).
- [38] F. Glas. "Composition modulations, clustering and composition fluctuations in III-V alloys". *Proc. of the Int. Conf. on Microsc. Sem. Mat.* Conferencia invitada D1, Oxford (1993). A publicar en *Inst. Phys. Conf. Ser.* (1993).
- [39] A.G. Norman. "Transmission electron microscopy and transmission electron diffraction studies of atomic ordering in group III-V compound semiconductor alloys". *NATO ASI Series Vol. B 203*, 233, Plenum Press, New York (1989).
- [40] M.A. Shahid y S. Mahajan. "Long range order in $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ epitaxial layers [(x,y) = (0.47,1), (0.37,0.82), (0.34,0.71) and (0.27,0.64)]". *Phys. Rev.* **B 38**, 1344 (1988).
- [41] M.M.J. Treacy. "Elastic relaxation and TEM image contrasts in thin composition-modulated semiconductor crystals". *NATO ASI Series Vol. B 203*, 255, Plenum Press, New York (1989).

- [42] P. Roura, J. Bosch, A. Cornet, F. Peiró, J.R. Morante, S.A. Clark y R.H. Williams. "Near bandgap optical absorption measurements on InGaAs/InP strained layers with coarse structure". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **263**, 353 (1992).
- [43] F. Peiró, A. Cornet y J.R. Morante. "On the occurrence of phase separation in InGaAs/InP systems". *Proc. of the Int. Conf. on Microsc. Sem. Mat.* Oral presentation D3, Oxford (1993). A publicar en *Inst. Phys. Conf. Ser.* (1993).
- [44] P. Letardi, N. Motta y A. Balzarotti. "Atomic bonding and thermodynamic properties of pseudo-binary semiconducting alloys". *Solid State Phys.* **20**, 2853 (1987).
- [45] J.B. Boyce y J.C. Mikkelsen, Jr.. "Local structure of pseudobinary semiconductor alloys: an X-ray absorption fine structure study". *J. Cryst. Growth* **98**, 37 (1989).
- [46] A. Zunger y D.M. Wood. "Structural phenomena in coherent epitaxial solids". *J. Cryst. Growth* **98**, 1 (1989).
- [47] M. Ichimura y A. Sasaki. "Crystalline microstructure of III-V quaternary alloy semiconductors". *J. Cryst. Growth* **98**, 18 (1989).
- [48] L.G. Ferreira, S.-H. Wei y A. Zunger. "First-principles calculation of alloy phase diagrams: the renormalized-interaction approach". *Phys. Rev. B* **40**, 3197 (1989).
- [49] G.S. Chen y G.B. Stringfellow. "Effects of step motion on ordering in GaInP". *Appl. Phys. Lett.* **59**, 324 (1991).
- [50] O. Ueda, Y. Nakata, T. Nakamura y T. Fujii. "TEM investigation of CuAu-I type ordered structures in MBE-grown InGaAs crystals on (110) InP substrates". *J. Cryst. Growth* **115**, 375 (1991).
- [51] G.B. Stringfellow y G.S. Chen. "Atomic ordering in III/V semiconductor alloys". *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 2182 (1991).
- [52] G.B. Stringfellow. "Ordered structures and metastable alloys grown by OMVPE". *J. Cryst. Growth* **98**, 108 (1989).
- [53] G.S. Chen, D.H. Jaw y G.B. Stringfellow. "Atomic ordering in GaAsP". *J. Appl. Phys.* **69**, 4263 (1991).
- [54] J.P. Goral, S.R. Kurtz, J.M. Olson y A. Kibbler. "Transmission electron microscopy study of the effect of selenium doping on the ordering of GaInP₂". *J. Electron. Mat.* **19**, 95 (1990).
- [55] S.N. Chu, R.A. Logan y T. Tanbun-Ek. "Atomic ordering in InGaAsP and InGaAs grown by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition". *J. Appl. Phys.* **72**, 4118 (1992).
- [56] F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, F. Alsina, J. Pascual, J. Camassel, E. Massone y J.P. André. "Fine speckle and ordering in GaInP grown on GaAs by OMVPE". *I Coloquio Franco-Ibérico de Microscopía Electrónica* **1**, 350, Ed. Univ. Barcelona (1991).
- [57] T.Y. Seong, G.R. Booker y A.G. Norman. *Proc. of the Int. Conf. on Microsc. Sem. Mat.* Paper P1-21 Oxford (1993). A publicar en *Inst. Phys. Conf. Ser.* (1993).
- [58] A. Sher y M.A. Berding. "Correlations and alloy properties: growth, vacancies, surface segregation". *J. Cryst. Growth* **98**, 27 (1989).
- [59] M. Hata, T. Isu, A. Watanabe y Y. Katayama. "Real-time observation of molecular beam epitaxy growth on mesa-etched GaAs substrates by scanning microprobe reflection high-energy electron diffraction". *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2542 (1990).
- [60] T. Isu, M. Hata, Y. Morishita, Y. Nomura y Y. Katayama. "Surface diffusion length during MBE and MOMBE measured from distribution of growth rates". *J. Cryst. Growth* **115**, 423 (1991).
- [61] D.J. Arent, S. Nilsson Y.D. Galeuchet, H.P. Meier y W. Walter. "Indium adatom migration during molecular beam epitaxial growth of strained InGaAs/GaAs single quantum wells". *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2611 (1989).

- [62] K. Mukai, M. Sugawara y S. Yamazaki. "Interdiffusion process in InGaAs/InP quantum well structures". *J. Cryst. Growth* **115**, 433 (1991).
- [63] T. Fujii, M. Sugawara, S. Yamazaki y K. Nakajima. "Macroscopic mechanism of group V interdiffusion in undoped InGaAs/InP quantum wells grown by MOVPE". *J. Cryst. Growth* **1105**, 348 (1990).
- [64] A.I. Kazakov y I.N. Kishmar. "Stability analysis of quaternary alloys including the lattice mismatch strain energy". *J. Cryst. Growth* **125**, 509 (1992).

CAPÍTULO V

MECANISMOS DE RELAJACIÓN EN ESTRUCTURAS

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}/\text{InP}$

5.1 INTRODUCCIÓN

Tal como se expuso en la introducción general de la presente memoria, el interés del crecimiento de capas desadaptadas sobre un sustrato, radica esencialmente, en el efecto de los esfuerzos de deformación inducidos, sobre la estructura de bandas del material, modificando el valor de la banda prohibida y desdoblando la degeneración de la banda de valencia en dos subniveles, uno para los huecos pesados y otro para los huecos ligeros. Ello permite modelizar prácticamente cualquier perfil para el confinamiento de los portadores mediante la combinación de heteroestructuras de composición (y por lo tanto E_g) variables, ampliando enormemente la tecnología de ingeniería de bandas. No obstante, es necesario determinar qué espesor de capa puede mantener un estado deformado sin que aparezcan defectos para relajar los esfuerzos de la deformación.

Los trabajos realizados por TEM en este contexto, están mayoritariamente dedicados a los sistemas $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ ^{1,2,3}, GaAs/Si ^{4,5,6} y $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ^{7,8,9}, mientras que los estudios referentes a sistemas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}/\text{InP}$ mediante esta técnica de caracterización, son mucho menos numerosos¹⁰.

Nuestra investigación se ha encaminado a la caracterización mediante TEM, de dispositivos HEMT, basados en heteroestructuras $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ crecidas sobre InP^{11} . El presente capítulo, se dedica pues, al crecimiento de capas deformadas de estos dos materiales. No hemos pretendido en absoluto realizar un estudio exhaustivo mediante TEM, de los valores límite de espesor para el crecimiento pseudomórfico. Los amplios rangos de variación posible de composición y grosor de las capas, la laboriosidad del método de preparación, y la larga duración tanto de esta preparación como de la observación en el microscopio electrónico en sí, permite analizar un n° de muestras que resultaría del todo insuficiente para establecer un criterio absoluto sobre los posibles valores de espesor crítico. Existen otras técnicas de análisis que, proporcionando los resultados mucho más rápidamente, posibilitan la caracterización en un dominio mucho más amplio¹². Aunque intentaremos determinar unos valores de t y x_{In} que aseguren el crecimiento pseudomórfico libre de defectos, sobre los que basar la configuración de HEMT funcionales, nuestro interés se centrará principalmente en la interrelación entre la estructura del material y la relajación de los esfuerzos.

En primer lugar, estudiaremos la influencia de los incrementos de la fracción molar de In (y por lo tanto de los esfuerzos de deformación), en el mecanismo de relajación, en capas de igual espesor. Caracterizaremos estructuras de grosor variable para varios valores de desadaptación y, finalmente, analizaremos el crecimiento de capas fuertemente desadaptadas ($x \geq 0.63$), epitaxiadas ya, sobre barreras de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$. La comparación de los defectos observados en las distintas capas de InGaAs , una vez superado el espesor crítico, nos permitirá establecer un modelo para la relajación de la deformación en función del modo de crecimiento del material¹³.

5.2 RELAJACIÓN DE LOS ESFUERZOS EN CAPAS HOMOGÉNEAS

5.2.1 MONOCAPAS DE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ COMPRIMIDAS, DE COMPOSICIÓN VARIABLE

a) Detalles experimentales

Hemos analizado capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de espesor fijo $t=0.5\ \mu\text{m}$, de composición variable con valores de $x_{\text{In}}=54.1\%$, 54.6% , 59.6% y 62.5% , epitaxiadas a una temperatura de 515°C , directamente sobre el sustrato de InP. Estos especímenes son los mismos que los del grupo II del capítulo anterior. En esta ocasión, nos centraremos en la influencia del incremento de los valores de desadaptación inicial entre capa y sustrato sobre la relajación de los esfuerzos.

Dado que el espesor del InGaAs es relativamente alto para que la región de la interficie pueda ser observada directamente tras el ataque iónico del sustrato, las muestras se sometieron a un bombardeo previo por la cara activa, manteniéndose siempre refrigeradas a la temperatura de nitrógeno líquido.

b) Caracterización por TEM de la red interfacial de dislocaciones

En primer lugar hemos de señalar que no se ha observado existencia de modulación de composición (modulación de contraste de periodicidad Λ) en ninguna de estas muestras de InGaAs. Por el contrario, éstas y todas las restantes capas estudiadas, (incluso aquellas que describiremos en los posteriores apartados), presentaban una clara evidencia de modulación de contraste fina. En estas condiciones, consideramos que las capas presentan una homogeneidad de composición a nivel macroscópico. Por otro lado, las observaciones en sección transversal no han mostrado ningún indicio de formación de islas ni de superficies rugosas. En consecuencia, deducimos que las capas han crecido en modo bidimensional y que son homogéneas en toda su extensión.

MUESTRA	$x_{\text{In}}\ (%)$	$f\ (%)$	$p\ (\mu\text{m})$
AL954	54.1	0.09	—
AL955	54.6	0.11	—
AI957	59.6	0.45	620
AI958	62.5	0.65	250

TABLA 5.1. Distancia media p , entre dislocaciones, en función de la composición de la capa.

Para el InGaAs más débilmente comprimido, es decir con $x_{\text{In}}=54.1\%$ y 54.6% , no se ha observado ningún tipo de defectos ni dislocaciones que reflejen una relajación de la deformación. De hecho, la desadaptación f entre estas muestras es muy pequeña. En cualquier caso, esto implica un crecimiento pseudomórfico óptimo para valores de desadaptación de 0.11% , como mínimo hasta un espesor de $0.5\ \mu\text{m}$. Por el contrario, las

capas más deformadas de este grupo se caracterizan por la presencia de una red de dislocaciones en la interficie entre el InGaAs y el InP. La figura 5.1a presenta una imagen en campo claro en condición de dos haces, con la reflexión $g=\bar{0}22$, de la muestra AL957, en la que observamos las líneas de dislocación orientadas en las dos direcciones ortogonales $[011]$ y $[0\bar{1}\bar{1}]$. En la figura 5.1b, tomada con la reflexión $g=022$, la red de dislocaciones continúa en fuerte contraste. En general, no se tiene extinción de la línea de las dislocaciones para ninguna de las reflexiones principales $\langle 022 \rangle$ y $\langle 004 \rangle$ del eje de zona $[100]$, por lo que podemos concluir que se trata de dislocaciones perfectas de 60° , con vector de Burgers $b=a/2 \langle 011 \rangle$, si bien la determinación exacta de b , mediante el criterio de extinción $g \cdot b=0$ y $g \cdot (b/\lambda)=0$, no es posible en la zona (100).

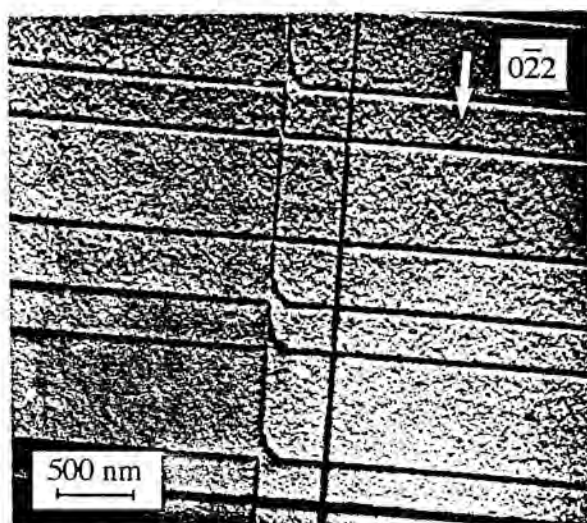


FIG. 5.1a. Imagen en campo claro y dos haces de la interficie de la muestra AL957 ($f=0.19\%$). Se tiene una red de dislocaciones ortogonales de 60° en las direcciones $\langle 011 \rangle$.

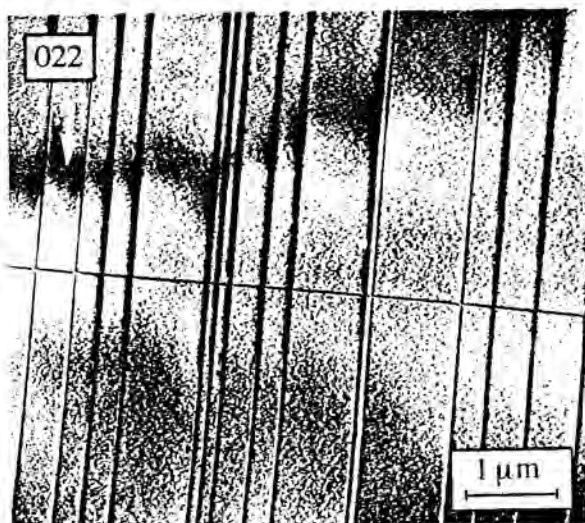


FIG. 5.1b. Las dislocaciones se presentan frecuentemente agrupadas. Se observa una asimetría entre las densidades según $[011]$ y $[0\bar{1}\bar{1}]$.

En las imágenes de la figura 5.2 vemos la región de la interficie de la muestra AL958, con una desadaptación del 0.65%. Las dislocaciones presentan prácticamente las mismas condiciones de observación que las del espécimen anterior, es decir, orientación espacial según $\langle 011 \rangle$ y no extinción de contraste, para las reflexiones $g = \langle 022 \rangle$ y $\langle 004 \rangle$. Nuevamente, la relajación de la deformación se ha producido mediante la nucleación de dislocaciones de 60° . En este caso, sin embargo, tenemos una morfología más compleja. Por un lado es evidente el incremento de la densidad de dislocaciones, con respecto a la de las figuras 5.1. Por otro lado, observamos además que, la propagación de una línea de dislocación se ve interrumpida con frecuencia mediante la formación de un segmento de dislocación filiforme, que se aleja de la interficie (marcado A en Fig. 5.2b). En otras ocasiones, se ha formado un bucle de dislocación paralelo a la línea de dislocación principal (marcado B en la Fig. 5.2b). En ambos casos, estos defectos se propagan mediante deslizamiento en la familia de planos $\{111\}$. Existen dos características comunes a ambas morfologías interfaciales (Fig. 5.1 y Fig. 5.2). En primer lugar, se observa una clara tendencia a mantener una cierta agrupación de las dislocaciones, que unas veces se presentan más espaciadas según la dirección $[011]$ (Fig. 5.1a) y otras según $[0\bar{1}\bar{1}]$ (Fig. 5.1b). En segundo lugar, también se tiene una asimetría entre las densidades de

dislocaciones según la dirección $[011]$ o $[01\bar{1}]$, cuyo origen hemos discutido en el capítulo III, en función de las distintas barreras de fricción de Peierls para los sistemas de deslizamiento $\{1\bar{1}1\}$ y $\{11\bar{1}\}$.

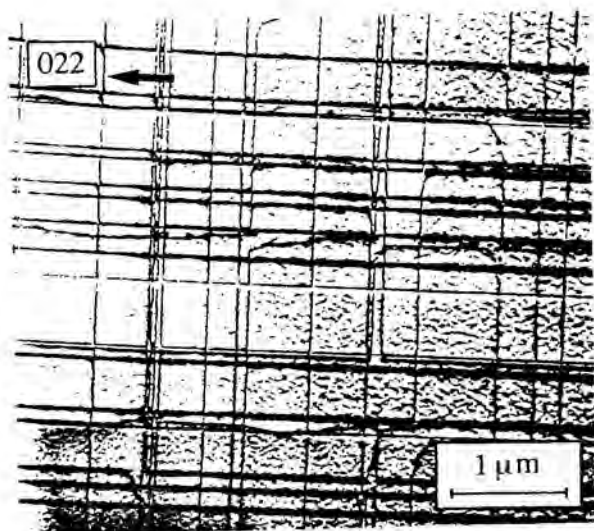


FIG. 5.2a. Para la muestra AL958, con mayor compresión ($f=0.33\%$), la densidad de dislocaciones ha aumentado considerablemente. Tanto para $g=022$ como para $g=02\bar{2}$, las dislocaciones permanecen en contraste siendo entonces, de 60° con vector de Burgers $b=a/2\langle 011 \rangle$.

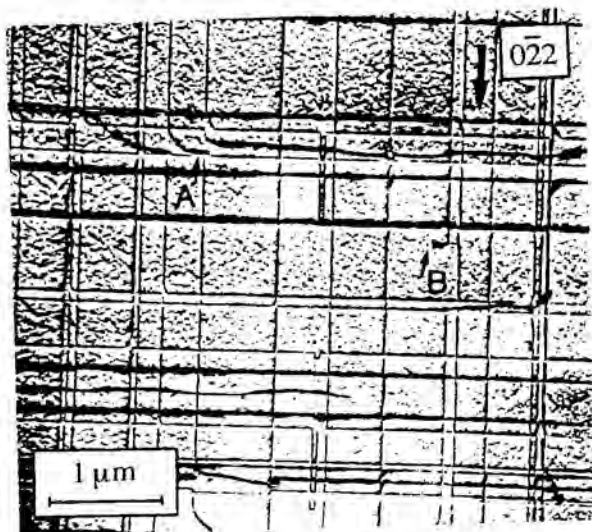


FIG. 5.2b. Interrupción de la propagación de la dislocación mediante la formación de segmentos de dislocaciones filiformes (A), o por nucleación de bucles paralelos a la dislocación (B).

Finalmente, teniendo en cuenta el valor de la desadaptación f entre las capas y el sustrato, y la existencia mayoritaria de dislocaciones de 60° *, una relajación completa de las deformaciones supondría una distancia media de separación p , de 470 \AA y 320 \AA para los valores de f de 0.45% y 0.65% respectivamente. Sin embargo, la separación experimental entre dislocaciones es mucho mayor, concretamente de 6200 \AA y 2500 \AA , (tabla 5.1). Por otro lado, los resultados de la caracterización mediante Absorción Óptica de estas muestras, llevada a cabo por Roura et al.¹⁴, no se ajustaron a los valores nominales de las fracciones molares de In para las capas más comprimidas. En particular, a partir de las mediciones de E_g se determinaron valores $x_{\text{In}}=55.9\%$ y $x_{\text{In}}=58\%$ para las muestras AL957 y AL958, respectivamente. Considerando ahora estos nuevos valores experimentales de desadaptación $f=0.19\%$ y $f=0.33\%$, para las muestras AL957 y AL958, la distancia entre dislocaciones es, en ambos casos, todavía mayor que la que se debería tener para haber relajado completamente las capas de InGaAs que sería de 1100 \AA y 630 \AA respectivamente. Esto nos indica que aún existe una deformación remanente en el material epitaxiado, aproximadamente igual al 84% y 73% de la inicial. Hemos de señalar además, que es posible que no todas las dislocaciones contribuyan a la adaptación de la deformación, puesto que alguna de las configuraciones de las imágenes 5.2, pueden corresponder a dipolos de vector de Burgers opuestos, cuya aportación se anule localmente, tal como han mostrado Dixon et al.¹⁵ en multicapas deformadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$.

* En las dislocaciones de 60° , sólo contribuye a la acomodación de la desadaptación, la proyección de su vector de Burgers sobre el plano de crecimiento es decir $b_{\parallel}=b\cdot\cos 45^\circ$.

5.2.2 MONOCAPAS DE $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ COMPRIMIDAS Y TENSADAS

a) Detalles experimentales

Durante el curso de la investigación, hemos analizado también capas deformadas de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$, material empleado como barrera y capa de protección, en la mayoría de los dispositivos basados en

MUESTRA	y_{In} (%)	f (%)	t (nm)
1702	42.1	-0.69	100
2010	51.8	0.04	400
3099	57.9	0.38	100

TABLA 5.2. Valores de espesor (t) y composición (y_{In}) de las monocapas de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ crecidas sobre InP .

heteroestructuras InGaAs/InAlAs . Las muestras de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As/InP}$, cuyas características comentaremos en este apartado, nos han sido proporcionadas por el Instituto Tecnológico de Massachussets (MIT), en una colaboración con J. del Alamo y B. Bennet¹⁶. La tabla 5.2 resume las características de espesor y desadaptación intrínseca de las monocapas analizadas.

b) Resultados de la caracterización mediante TEM

En primer lugar hemos de destacar que todas las capas de InAlAs , tanto tensadas como comprimidas, presentaban una morfología completamente regular, es decir, ausencia tanto de inhomogeneidades de composición como de crecimiento tridimensional.

A partir de los resultados de TEM, podemos señalar, que la muestra 2010, permanece en estado deformado, puesto que no hemos observado ningún tipo de defectos en la capa de InAlAs ni en la interficie.

La imagen de la figura 5.3 corresponde a la muestra 3099. En ella vemos la ausencia de segmentos de dislocaciones perfectas, aunque sí destacan pequeños bucles de dislocación así como fallos de apilamiento.

Finalmente, para la muestra tensada 1702 (Fig. 5.4), que presenta una mayor desadaptación intrínseca ($f=0,69\%$) se ha iniciado la relajación de los esfuerzos de deformación mediante la nucleación de dislocaciones de 60° en la interficie. Hemos de destacar que estas dislocaciones se han formado preferentemente en la dirección $[01\bar{1}]$, y distribuidas muy irregularmente, con una separación media entre ellas aproximadamente de 470 nm, valor mucho mayor que los 300 Å necesarios para acomodar totalmente la desadaptación mediante dislocaciones de 60° . Así, vemos que aún mantiene una deformación remanente, aproximadamente del 94%.

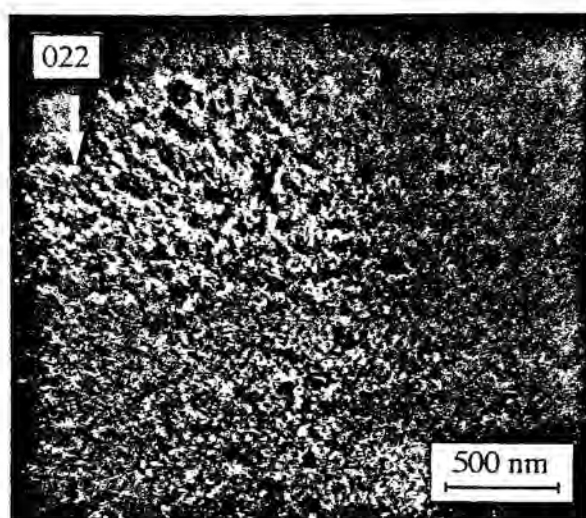


FIG. 5.3. Interficie entre la de $\text{In}_{0.579}\text{Al}_{0.421}\text{As}$ ($t=100$ nm) y el substrato. No se observan dislocaciones perfectas, pero si destacan unos pequeños bucles que podrían evolucionar hacia segmentos mayores al aumentar el espesor de la capa.

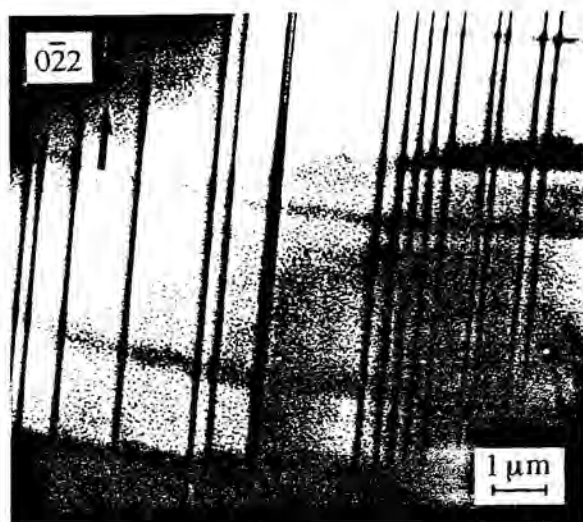


FIG. 5.4. Imagen de la interficie entre el InP y la capa de $\text{In}_{0.421}\text{Al}_{0.579}\text{As}$. Se observan dislocaciones de 60° de forma preferente en la dirección $[01\bar{1}]$.

5.2.3 DISCUSIÓN

Existen numerosas recopilaciones^{17,18} que presentan de forma concisa las hipótesis básicas de los modelos de relajación, contraponiendo los cálculos teóricos a los resultados empíricos obtenidos para varios sistemas como InGaAs/GaAs y GeSi/Si. De entre ellos destacamos el artículo de R. Hull y J.C. Bean¹⁹, en el que además de una exposición actualizada de toda la problemática referente a relajación de los esfuerzos de deformación mediante la nucleación de dislocaciones, podemos encontrar un amplio sumario de los trabajos teóricos y experimentales realizados en este contexto durante los últimos años. La conclusión principal a que llegan los autores es la consolidación de la validez del modelo Matthews-Blakeslee de equilibrio mecánico para el cálculo del espesor crítico, a partir del balance de fuerzas que actúa sobre la línea de la dislocación, así como del modelo de Dodson-Tsao para la descripción de los procesos cinéticos que rigen el movimiento e interacción de dislocaciones a partir del concepto de exceso de esfuerzo como fuerza motriz del movimiento de las mismas.

Ya hemos comentado que la discrepancia entre los valores experimentales de t_c , generalmente mayores que t_{MB} , podría ser explicada por las limitaciones de sensibilidad de las técnicas de caracterización empleadas, tal como argumentaron Fritz et al.²⁰. Por otro lado, Hull et al.¹⁹ señalan que el desconocimiento de los valores exactos de la energía en el núcleo de las dislocaciones y de las barreras de fricción, pueden conducir también a ciertas indeterminaciones en el cálculo de t_{MB} . Sin embargo, aún queda una cuestión fundamental que sigue siendo objeto de una cierta controversia: los mecanismos de nucleación de nuevas dislocaciones.

a) Posibles orígenes de la red de dislocaciones interfacial

Una vez establecido que en nuestras capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ crecidas de forma homogénea, la relajación de los esfuerzos de deformación tiene lugar mediante una red de dislocaciones perfectas en la interficie, podemos pasar a analizar los posibles mecanismos de formación de esta estructura interfacial. En general, las posibles fuentes de dislocaciones son:

- * Propagación hacia la capa epitaxiada de las dislocaciones filiformes del sustrato^{21(*)}.
- * Nucleación espontánea de bucles de dislocación en el frente de crecimiento.
- * Procesos de multiplicación de las dislocaciones ya existentes en la interficie.
- * Nucleación heterogénea en centros localizados de deformación, como restos de contaminación o rugosidad en la interficie.

En primer lugar, analizaremos la posibilidad de que todas las dislocaciones perfectas formadas en la interficie provengan del deslizamiento de dislocaciones filiformes existentes en el sustrato^(*), tal como se representa en la figura 5.5a. Tomando como medida de la densidad de dislocaciones en el InP, el límite de sensibilidad de las mediciones en TEM (que se sitúa alrededor de 10^6 cm^{-2}) y considerando que todas ellas forman segmentos en la interficie, encontraríamos una dislocación dentro de un área de $100 \mu\text{m}^2$. Por ejemplo, para la muestra AL 957 (Fig. 5.1) tenemos ya 15 dislocaciones en $63 \mu\text{m}^2$. Aunque esta diferencia no resulta muy significativa, recordamos que este espécimen es el que presenta una menor densidad de defectos y que además, a partir de las observaciones en TEM, la densidad de filiformes en el sustrato^(**) es realmente $\ll 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Es necesario por lo tanto, contemplar la nucleación de nuevas dislocaciones.

En segundo lugar, los cálculos de la energía mínima para la nucleación espontánea de bucles de dislocación en una capa deformada^{22,23} (Fig. 5.5b), han mostrado que se requiere una desadaptación inicial entre capa y sustrato del orden del 2%, y por lo tanto, que este proceso de nucleación es del todo inefectivo para f mucho menores que este límite. Recordamos que el valor absoluto de la desadaptación máxima en nuestras capas correspondía a $f=0.65\%$ para el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $f=0.69\%$ para el $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$, y consecuentemente, podemos descartar la nucleación espontánea de bucles en la superficie de crecimiento en nuestras estructuras.

* Hipótesis inicial del modelo de Matthews.

** Por ejemplo, la densidad típica de dislocaciones filiformes, en la mayoría de los sustratos utilizados para la configuración de dispositivos²⁰, se sitúa alrededor de $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

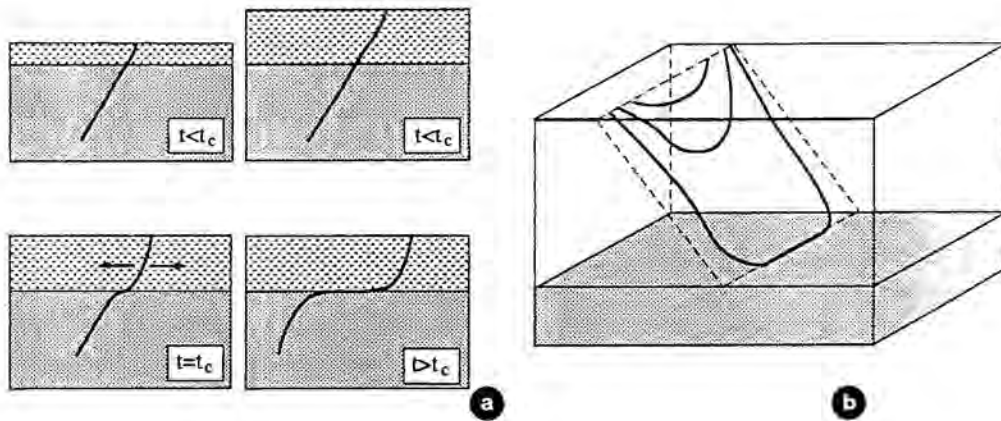


FIG. 5.5. a) Propagación hacia la epicapa de las dislocaciones filiformes existentes en el sustrato. b) Nucleación de bucles de dislocación en la superficie de crecimiento y deslizamiento por los planos $\{111\}$ hasta formar un segmento de dislocación en la interfaz.

La figura 5.6, correspondiente de nuevo a la muestra AL957, ilustra algunas de las distintas morfologías que pueden adoptarse en los puntos de cruce entre dislocaciones. Basándose en la frecuente aparición de estas interacciones en la red interfacial de dislocaciones, Hagen y Strunk²⁴ propusieron el mecanismo de multiplicación representado esquemáticamente en la figura 5.7a, que da lugar a distintas configuraciones dependiendo del vector de Burgers. Si dos dislocaciones con idéntico b intersectan, puede reducirse la energía del sistema, mediante la formación de bucles redondeados en los puntos de intersección, cuya propagación hacia la superficie de la capa origina un nuevo segmento de dislocación al alcanzar la superficie libre y continuar su deslizamiento.

No obstante, varios autores¹⁹ cuestionan la validez de este mecanismo, argumentando que un proceso de interacción tal, daría lugar a una distribución como la del esquema 5.7a (6), es decir, con una alineación de los segmentos de dislocación resultante, con las líneas de las dislocaciones origen, y no con un desplazamiento como el de la figura 5.7a (5). Dixon et al.¹⁵ sugieren además, que no es necesario un proceso de multiplicación para contemplar una configuración como la de la imagen 5.6, sino que éste es el resultado de la simple interacción entre dos dislocaciones

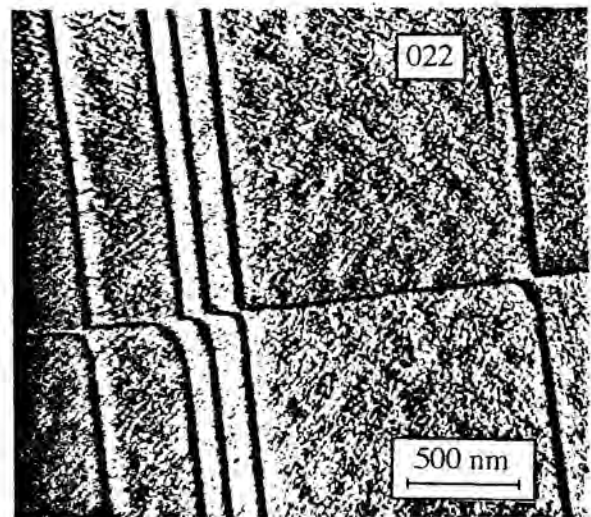


FIG. 5.6. Interacción entre dislocaciones en la muestra AL957.

paralelas con el mismo vector de Burgers, y otra que se cruce ortogonalmente. Herbeaux et al.²⁵, han descrito la formación de bucles de dislocación que penetran desde el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ hacia el GaAs, contradiciendo la hipótesis de Hagen-Strunk de que las dislocaciones finalizan en un segmento que se propaga hacia la superficie de la capa epitaxiada. Recientes teorías²⁶, han resaltado también la posible inoperancia del mecanismo de Hagen-Strunk, destacando la activación de otras fuentes como la de Frank-Read (Fig. 5.7c) o la multiplicación en espiral (Fig. 5.7d), que tendrían lugar sólo a espesores de capa relativamente altos, explicando por qué los resultados experimentales muestran tan frecuentemente un crecimiento pseudomórfico hasta valores de t muy superiores a los de las teorías de equilibrio. Incluso se han descrito mecanismos mucho más complejos como el "tipo diamante" propuesto por Eaglesham et al.^{27,28}. Teniendo en cuenta los valores de desadaptación inicial y el espesor de las capas (tablas 5.1 y 5.2), es de esperar que ninguno de estos mecanismos de multiplicación se haya activado, y por lo tanto, no los consideraremos en nuestras discusiones.

Finalmente, la mejora de la calidad de las interfaces tras la optimización del crecimiento de nuestras capas de InAlAs e InGaAs, reduce la probabilidad de nucleación heterogénea de dislocaciones.

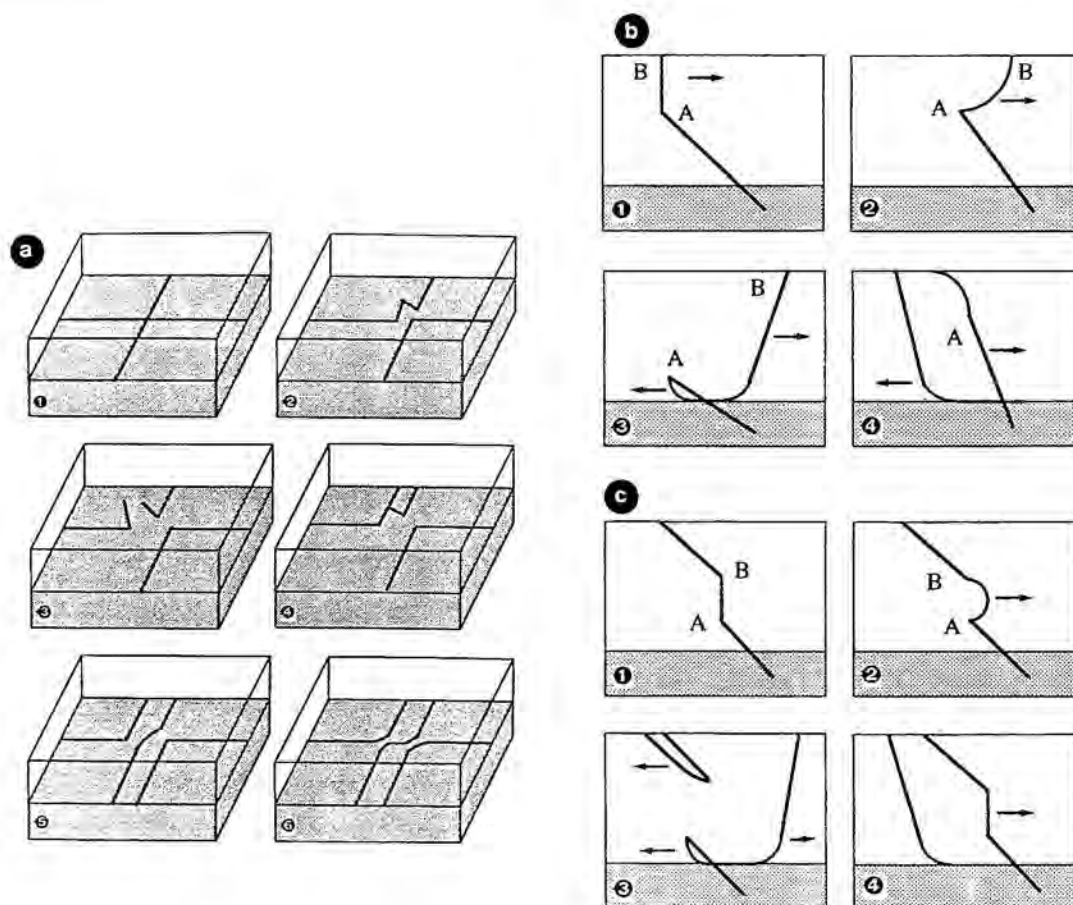


FIG. 5.7. a) Mecanismo de interacción y multiplicación de dislocaciones de Hagen-Strunk. El esquema 5 presenta la configuración final tras la interacción según el modelo de Hull, en el cual, se mantiene la alineación de las dislocaciones resultantes con las dislocaciones de origen. b) Mecanismo de multiplicación de dislocaciones de Frank-Read. c) Multiplicación de dislocaciones en espiral.

b) Inicio de la relajación en capas comprimidas

Para poder analizar con más detalle el proceso de formación de las dislocaciones observadas, se han epitaxiado capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de composición $x_{\text{In}}=0.60$, valor que corresponde a una desadaptación inicial del 0.47%. En estas capas, hemos ido variando el espesor total t con el objeto de establecer el punto crítico a partir del cual se inicia la nucleación de dislocaciones (tabla 5.3), y observar entonces la morfología de la red interfacial en las primeras etapas de su formación. En esta ocasión, el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ se ha crecido sobre una capa tampón de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ para eliminar los posibles esfuerzos adicionales que contribuirían a la deformación, debido a la capa de InAs que hubiera podido formarse de haber realizado la epitaxia directamente sobre el InP . Las capas de 10, 15 y 20 nm de espesor, presentan una excelente calidad, con una total ausencia de defectos. Únicamente hemos observado dislocaciones en la interficie $\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$, en la muestra D, con un espesor de $t=25$ nm. La figura 5.8 muestra dos ejemplos bajo dos condiciones de observación distintas $g=022$ y $g=02\bar{2}$. Esencialmente se tienen dislocaciones de 60° muy irregularmente distribuidas en la interficie, coexistiendo con una densidad de $\rho_{\text{SF}}=1.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ y $\rho_{\text{TD}}=2.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. La propagación de las dislocaciones se ve interrumpida muy frecuentemente bien por los SF's (A en Fig. 5.8a) o las TD's (B en Fig. 5.8a). Durante la observación hemos podido constatar que un incremento local de temperatura, producido al converger el haz de electrones sobre la muestra, provoca la activación de la propagación de las dislocaciones parciales y la anulación de los fallos de apilamiento.

MUESTRA	x_{In} (%)	t (nm)
A	60	10
B	60	15
C	60	20
D	60	25

TABLA 5.3. Valores de espesor (t) examinados, para determinar el punto límite para la aparición de dislocaciones en el crecimiento de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

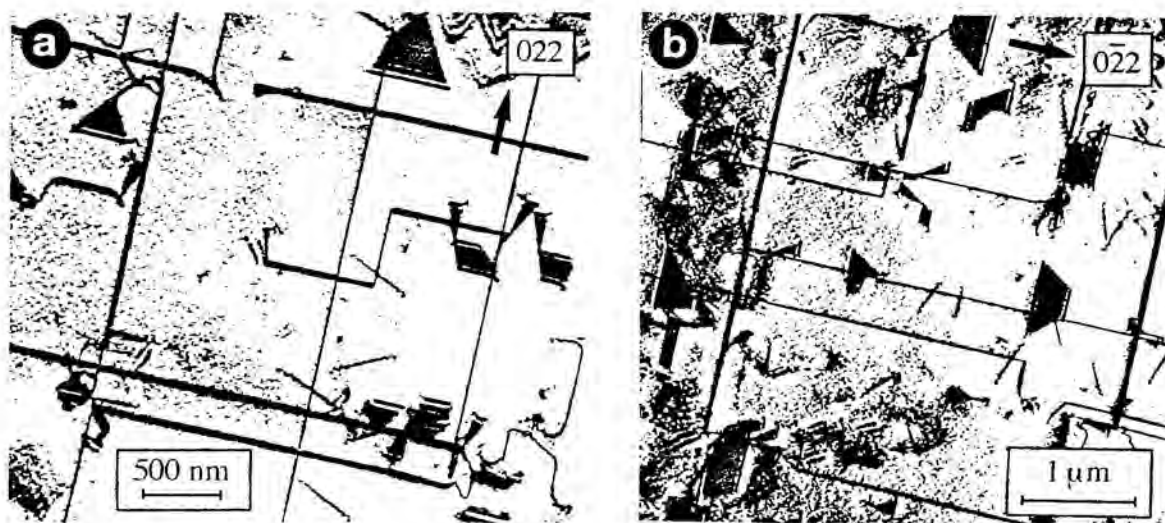


FIG. 5.8. Imágenes (100) con las reflexiones a) $g=022$ y b) $g=02\bar{2}$ de la muestra MBE 687. Se observa una distribución irregular de dislocaciones de 60° en la interficie entre $\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$, cuya propagación se ve limitada por SF's (A) y TD's (B).

c) Relajación de la deformación en campos de tensión y compresión

En resumen, hemos observado que los defectos más abundantes en las capas comprimidas, inmediatamente superado el espesor crítico son dislocaciones parciales que dan lugar a un fallo de apilamiento. Pasaremos ahora a discutir, el origen de estas parciales.

- * Supongamos inicialmente que en las primeras etapas de la relajación, los defectos que nucleen de forma preferente sean dislocaciones de 60° y que inmediatamente se disocien en dos parciales Shockley según la reacción

$$1/2[\bar{1}10]a = 1/6[\bar{1}21]a (30^\circ) + a/6[\bar{2}1\bar{1}]a (90^\circ)$$

Esta disociación resulta energéticamente favorable teniendo en cuenta la dependencia de la energía de la dislocación con b^2 :

$$E = \left[\frac{Gb^2 \sin^2 \theta}{4\pi(1-\nu)} + \frac{Gb^2 \cos^2 \theta}{4\pi} \right] \ln \left(\frac{R}{r_0} \right) \quad (1)$$

siendo b el módulo del vector de Burgers de la dislocación, y θ el ángulo que forma con la superficie de crecimiento. Recordando nuevamente el modelo de Marée et al.²⁹, en un campo de deformación por tensión aparecería en primer lugar la parcial de 90° , y después la de 30° . Ambas se mantendrían disociadas (fallo de apilamiento entre ellas) debido a los esfuerzos en la capa, dando lugar a una estructura compatible con la observada en las figuras 5.8. Ahora bien, teniendo un campo de deformación por compresión (como es el caso de las muestras de la tabla 5.3), en un proceso de disociación de una dislocación de 60° la primera parcial que nuclea es la de 30° seguida instantáneamente por la de 90° . La fuerza sobre esta última es mayor ($\cos \phi = 0$, siendo ϕ el ángulo entre la línea de la dislocación y el esfuerzo) y la recombinación de ambas parciales es inmediata, anulando el fallo de apilamiento. Vemos pues que la idea de partida (nucleación inicial de dislocaciones de 60°) contradice los resultados experimentales observados en estas últimas muestras de InGaAs comprimidas.

- * Invirtamos ahora el orden de nucleación, y consideremos que son las dislocaciones parciales las que aparecen en primer lugar. En este caso, su separación efectiva produciría un fallo de apilamiento, cuya energía γ_{SF} debería tomarse en cuenta para establecer si el balance energético del sistema favorece la nucleación de estas parciales. Recientemente, Lee et al.³⁰ han analizado la probabilidad de nucleación de las dislocaciones perfectas de 90° (Lomer) y 60° (mixtas) y de las parciales de 30° y 90° , en el crecimiento de GaAs en Si. en función de la relación $\Delta\epsilon/\Delta E$, mostrando que aunque las más efectivas para

acomodar la desadaptación son las dislocaciones Lomer, resultan más frecuentes aquellas que presentan una menor barrera de nucleación (en este caso las parciales de 90°), debido a la influencia de la cinética de MBE. Hull et al.³¹ han observado también que, en sistemas comprimidos de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ sobre $\text{Si}[011]$, el espesor crítico para la formación de parciales Shockley de 90° , de vector de Burgers $a/6 \langle 112 \rangle$, es menor que para la formación de dislocaciones perfectas de 60° , si bien el autor destaca que este no es el caso si la dirección de crecimiento es (100).

- * Apliquemos ahora el modelo de exceso de esfuerzo propuesto por Dodson y Tsao, para determinar qué tipo de dislocación resulta preferente en el crecimiento de las capas comprimidas de $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$, una vez se ha alcanzado el espesor de 25nm. Según este modelo, el exceso de esfuerzo σ_{ex} viene dado por un balance entre los esfuerzos originados por la deformación elástica, el esfuerzo asociado a la propia línea de dislocación y la contribución de la energía del fallo de apilamiento (si se tienen dislocaciones parciales):

$$\sigma_{ex} = 2\mu\epsilon S_\theta \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} - \frac{\mu b \cos\phi (1-\nu \cos^2\theta)}{4\pi t(1-\nu)} \ln\left(\frac{\alpha t}{b}\right) - \frac{\gamma}{b} \quad (2)$$

donde, S_θ es el factor de Schmid de la dislocación^(*), ϵ es la deformación de la capa, t su espesor, α un parámetro que representa la energía en el núcleo de la dislocación, y γ la energía del fallo de apilamiento. Si tomamos los valores $\alpha=2$, y calculamos los parámetros de elasticidad μ (modulo de rigidez) y ν (coeficiente de Poisson) para la composición $x=0.60$ por interpolación lineal entre los de InAs y el GaAs^(**), considerando ϵ igual a la deformación total f y un espesor de capa de 250 \AA , una dislocación de 60° estaría sometida a un exceso de tensión de $1.8 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$, mientras que a la de 90° corresponderían $1.3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$, sin contar en este caso el término γ_{SF} . En estas condiciones, a espesores de capa relativamente bajos, las dislocaciones parciales de 90° pueden deslizarse por los planos $\{111\}$ dejando un fallo de apilamiento entre ellas, dado que entonces la energía del SF asociado es aún pequeña^{31,32}. En efecto, Kim et al.³² han calculado, también para GaAs/Si, que la energía adicional del SF producido por la nucleación de la parcial, es mucho menor que la propia energía de las dislocaciones de 60° ó 90° .

A medida que aumenta el espesor de la capa, el exceso de esfuerzo se incrementa para la dislocación de 60° , reduciéndose para la de 90° debido a la

* $S_\theta = \cos\lambda \cdot \cos\Phi$, siendo λ el ángulo entre b y la dirección ortogonal a la línea de la dislocación contenida en el plano de crecimiento, y Φ el ángulo entre el plano de deslizamiento y la normal a la superficie (90° - 54.7° entre los planos $\{111\}$ y $\{100\}$).

** $\mu_{\text{InAs}} = 2.59 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ y $\mu_{\text{GaAs}} = 4.15 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$
 $\nu_{\text{InAs}} = 0.352$ y $\nu_{\text{GaAs}} = 0.311$

contribución del término γ_{SF} . No obstante, aún no se habría superado el espesor crítico para la nucleación de la parcial de 30° . En esta situación, tendríamos una configuración como la de la imagen 5.8, con una coexistencia de fallos de apilamiento y dislocaciones de 60° . El deslizamiento de éstas últimas podría verse interrumpido al interaccionar con los SF existentes, actuando éstos como punto de anclaje.

Para t mayores, la energía asociada al SF aumenta, y el sistema tiende a anularlo mediante la nucleación de la parcial de 30° . Ahora bien, esta nucleación sólo es posible si t es suficientemente elevado, o si se incrementa localmente la energía del sistema (por ejemplo al converger el haz de electrones sobre la muestra). Entonces el fallo de apilamiento se anula por recombinación $30^\circ + 90^\circ$, formando un segmento que a su vez puede sufrir un proceso de deslizamiento y cambio de orientación formando nuevas dislocaciones de 60° en la interficie. Este mecanismo se representa de forma esquemática en la figura 5.9). Así, a medida que avanza el espesor de la capa, aumentaría la densidad de dislocaciones de 60° mientras que disminuiría ρ_{SF} , formando una configuración como la observada en la imagen 5.2.

- * Para confirmar la validez del modelo propuesto, calculemos el espesor crítico t_c para la nucleación de las distintas dislocaciones (60° y parciales de 90° y 30°), a partir de la expresión (2) en la condición $\sigma_{ex}=0$, pero ahora si, teniendo en cuenta incluso el término γ_{SF} . Si consideramos un valor $\gamma_{SF} \approx 25 \text{ mJ/m}^2$ ^{22,31}, los espesores críticos resultan $t_c^{60^\circ} = 228 \text{ \AA}$, $t_c^{90^\circ} = 210 \text{ \AA}$ y $t_c^{30^\circ} = 234 \text{ \AA}$ y por lo tanto el orden de nucleación de las dislocaciones sería $90^\circ - 60^\circ - 30^\circ$. Es evidente que estos valores son muy próximos y por lo tanto, una vez se haya superado el espesor crítico absoluto, el sistema evolucionará rápidamente hacia la formación de una red de 60° . No obstante, los primeros instantes de la relajación corresponderán a una morfología como la observada en la figura 5.8.

Hemos de destacar la correspondencia de los t_c^i anteriores con el límite $20\text{nm} < t_c < 25\text{nm}$ determinado mediante TEM y en consecuencia la validez del modelo DT para la relajación de los esfuerzos en nuestras capas de InGaAs.

- * Ahora bien, ¿contemplaría este mecanismo de formación de 60° la asimetría entre las direcciones $[011]$ y $[0\bar{1}\bar{1}]$ tan frecuentemente observada en el crecimiento de capas deformadas?. En efecto, nuestros propios resultados en las capas de InAlAs han demostrado la existencia de una anisotropía espacial para las dislocaciones de 30° y 90° (α y β), cuyas recombinaciones podrían dar lugar a una mayor densidad de dislocaciones mixtas en una u otra dirección. En nuestro caso, esta asimetría se manifestaba por la aparición de defectos de apilamiento entre las parciales, mucho más frecuentemente en el sistema $[011]\{\bar{1}\bar{1}1\}$ que en el $[0\bar{1}\bar{1}]\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, para el cual se tenía una mayor densidad de dislocaciones filiformes sin disociación. Recientemente, esta misma

morfología ha sido descrita en los trabajos de Zhang et al.³³ sobre la epitaxia de InAs/GaAs, para el que se observa un crecimiento tridimensional, cuyas islas presentan una gran densidad de SF en la dirección [011] y dislocaciones filiformes en las secciones $[01\bar{1}]$.

Nos permitimos ahora volver a las muestras de InAlAs crecidas en el rango $400^\circ\text{C} < T_g < 530^\circ\text{C}$ descritas en el capítulo III. En aquel momento habíamos razonado que las dislocaciones parciales provenían de la disociación de las dislocaciones de 60° originadas en la interficie^(*), como consecuencia de las limitaciones cinéticas a la difusión de los elementos a T_g bajas. Como considerábamos la existencia de un campo de tensión inducido sobre el InAlAs, debido a la presencia de la capa de InAs en la interficie, concluíamos siguiendo el modelo de Marée que se formaba primero la parcial de 90° y luego la de 30° ; como la fuerza sobre la de 90° era mayor, se mantenía la disociación dejando un SF entre ellas. Apliquemos ahora el mecanismo descrito en los tres párrafos anteriores, y veamos si la configuración observada en aquellas capas de InAlAs puede ser explicada mediante la hipótesis de que las dislocaciones parciales son las primeras en aparecer, mientras que las de 60° se forman por recombinación.

Así, tal como hemos expuesto, para valores de t bajos, γ_{SF} sería pequeña y la parcial de 90° podría propagarse formando el fallo de apilamiento, hasta que t alcanzara valores para los cuales fuera más favorable la nucleación de la parcial de 30° y la anulación del SF. Teniendo en cuenta que estas capas alcanzaban $2\mu\text{m}$ de espesor, ¿no debería haberse producido ya la recombinación de las parciales para reducir la energía del sistema eliminando el fallo de apilamiento?; como sabemos no es así, puesto que habíamos observado que los SF se propagaban por toda la capa de InAlAs. Para solucionar esta contradicción podríamos recurrir al entorno especial de aquellas capas, en las que solamente existía una deformación en el InAlAs, en una región muy localizada cerca de la interficie. Allí, podría haber nucleado la de 90° , pero una vez alejada de la interficie, entraría en una región del InAlAs sin deformación (recordamos que eran capas con $y=0.52$ es decir adaptadas al sustrato), y entonces no existiría energía suficiente para superar la barrera de nucleación de la de 30° que anulara el fallo de apilamiento. Hasta ahora pues, vemos que el proceso de nucleación parciales \rightarrow dislocaciones de 60° descrito, explica completamente nuestras experiencias. Ahora bien, existen otras que contradicen rotundamente este mecanismo. Por ejemplo,

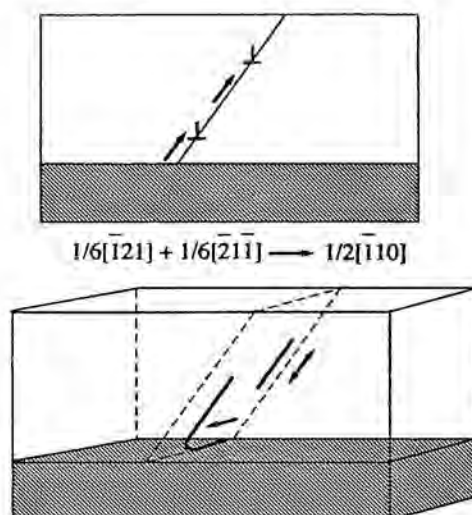


FIG. 5.9. *Recombinación de las dislocaciones parciales para formar una dislocación perfecta, cuyo deslizamiento en los planos $\{111\}$ puede originar segmentos en la interficie.*

Así, tal como hemos expuesto, para valores de t bajos, γ_{SF} sería pequeña y la parcial de 90° podría propagarse formando el fallo de apilamiento, hasta que t alcanzara valores para los cuales fuera más favorable la nucleación de la parcial de 30° y la anulación del SF. Teniendo en cuenta que estas capas alcanzaban $2\mu\text{m}$ de espesor, ¿no debería haberse producido ya la recombinación de las parciales para reducir la energía del sistema eliminando el fallo de apilamiento?; como sabemos no es así, puesto que habíamos observado que los SF se propagaban por toda la capa de InAlAs. Para solucionar esta contradicción podríamos recurrir al entorno especial de aquellas capas, en las que solamente existía una deformación en el InAlAs, en una región muy localizada cerca de la interficie. Allí, podría haber nucleado la de 90° , pero una vez alejada de la interficie, entraría en una región del InAlAs sin deformación (recordamos que eran capas con $y=0.52$ es decir adaptadas al sustrato), y entonces no existiría energía suficiente para superar la barrera de nucleación de la de 30° que anulara el fallo de apilamiento. Hasta ahora pues, vemos que el proceso de nucleación parciales \rightarrow dislocaciones de 60° descrito, explica completamente nuestras experiencias. Ahora bien, existen otras que contradicen rotundamente este mecanismo. Por ejemplo,

* Recordamos que no sólo aparecían dislocaciones en la interficie sino en todo el espesor de la capa, razón por la cual considerábamos la influencia de T_g como causa principal de su aparición. Sin embargo, la disociación sólo se producía sobre los defectos originados en la interficie.

Marée et al.²⁹ han señalado también la existencia de SF en capas tensadas y de espesor relativamente alto (200 nm en Si sobre GaP), en las que la energía de deformación sí podría originar la parcial de 30° y anular el SF. Por lo tanto, la única forma de mantener el SF es considerar que las dislocaciones parciales provienen de una disociación y que existen importantes barreras de fricción que impiden su recombinación, tal como sugerimos para el InAlAs.

En resumen, a partir de los resultados sobre las muestras deformadas de InAlAs y InGaAs (tablas 5.1, 5.2 y 5.3), deducimos que la relajación de los esfuerzos de deformación tiene lugar mediante distintos mecanismos en función de la naturaleza compresiva o tensil de la deformación inicial. Así, sugerimos que en un campo de deformación por tensión, las primeras dislocaciones en aparecer son aquellas que acomodan mejor la desadaptación es decir las de 60°. Por el contrario, para un campo compresivo, nuclean primero las dislocaciones parciales de 90°, seguidas de 60° y parciales de 30°, cuya recombinación con las de 90° a medida que aumenta el espesor de la capa origina nuevas dislocaciones de 60°. Estas a su vez pueden interaccionar para formar dislocaciones Lomer a mayores espesores, como ha sido ilustrado en el crecimiento de capas fuertemente comprimidas para numerosos sistemas como GaAs/Si³⁴ y GaSb/GaAs³⁵ entre otros. En consecuencia, parece que las barreras energéticas para la nucleación inicial de dislocaciones se invierten según el signo de la deformación.

Si confrontamos los resultados referentes a las muestras tensadas de InAlAs que hemos analizado, encontramos una tendencia clara a la disociación en las capas de InAlAs del capítulo III (recordamos que sólo débilmente tensadas en las regiones cercanas a la interficie), mientras que hemos observado una red de dislocaciones de 60° sin disociar, en las capas de In_{0.421}Al_{0.579}As (muestra 1702, tabla 5.2). Emerge por lo tanto una nueva cuestión: ¿En qué condiciones tiene lugar la disociación de las dislocaciones?. A partir de nuestras evidencias experimentales sugerimos que la disociación se ve favorecida a valores de desadaptación no muy elevados, para los cuales el balance energético induce la formación de dislocaciones de vector de Burgers menor (parciales), a pesar de que siendo b una fracción del parámetro de malla del cristal, resulten menos efectivas para acomodar la desadaptación. Esto explicaría por qué en las capas de InAlAs más fuertemente tensadas ($f = -0.69\%$) sí observamos dislocaciones de 60° y no SF. Un segundo factor que deberíamos tener en cuenta, es la activación térmica de la disociación, que habíamos determinado máxima para $T_g = 530^\circ\text{C}$ (a partir de las mediciones de la anisotropía X), mientras que la temperatura de crecimiento de las muestras de la tabla 5.2 (entre ellas la muestra 1702) se sitúa entre 460° y 510°C, y por lo tanto, esta T_g menor, podría implicar una disociación limitada.

5.2.4 CONCLUSIONES

Tras la caracterización por TEM de capas tensadas y comprimidas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$, en los límites de deformación $-0.69\% < f < 0.65$ hemos sugerido la existencia de distintos mecanismos de relajación en función de la distinta naturaleza de la deformación.

- * En un campo de compresión, se favorece la nucleación de dislocaciones parciales de 90° que originan fallos de apilamiento en las primeras etapas de relajación. A medida que aumenta el espesor de la capa, la energía del SF aumenta y se favorece la nucleación de dislocaciones de 60° y de las parciales de 30° que aniquilan los SF al interactuar con las de 90° . El deslizamiento del segmento formado en los planos $\{111\}$ origina nuevas líneas de dislocación de 60° en la interficie. A mayor espesor y mayor deformación inicial, éstas interactuarían a su vez para formar dislocaciones Lomer que son las más efectivas en cuanto a la acomodación de la desadaptación puesto que tienen su vector de Burgers completamente contenido en el plano de crecimiento^(*).
- * En un campo de tensión, nuclean preferentemente dislocaciones de 60° . En condiciones de baja desadaptación, estas dislocaciones se disocian rápidamente para disminuir su energía reduciendo el vector de Burgers. Para deformaciones elevadas por el contrario, prevalecen las dislocaciones de 60° que acomodan mejor la desadaptación al ser su vector de Burgers un múltiplo del parámetro de malla del cristal.
- * Particularizando para las capas de $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$, hemos calculado los espesores críticos según el modelo de exceso de esfuerzo de Dodson-Tsao, obteniendo efectivamente $t_c^{90^\circ} < t_c^{60^\circ} < t_c^{30^\circ}$. Sin embargo, los valores de t_c^i son tan próximos entre sí, que una vez superado el espesor crítico absoluto (t_c menor), el sistema evoluciona rápidamente hacia la formación de dislocaciones de 60° .

En nuestra opinión, esta diferenciación de la relajación de las deformaciones en función de la naturaleza de la desadaptación ($f < 0$ ó $f > 0$), podría explicar alguna de las anomalías en el comportamiento óptico y eléctrico del material, especialmente a espesores de capa próximos a los valores de t_c y deformaciones no muy extremas³⁶. El origen de esta diferenciación podría encontrarse esencialmente en la distinta deformación de los enlaces atómicos según se vean sometidos a un campo de esfuerzos de tensión o de compresión. La variación de la energía de ruptura de los enlaces, podría modificar las barreras de nucleación de los distintos tipos de dislocaciones.

* Nosotros no hemos observado estas dislocaciones Lomer en nuestras muestras, hecho que atribuimos a la relativamente baja desadaptación intrínseca entre la capa y el sustrato. No obstante, fundamentamos esta afirmación en los resultados de varios autores, sobre capas más fuertemente deformadas.

5.3 RELAJACIÓN DE LOS ESFUERZOS en CRECIMIENTO 3D

Tal como se comentó en la introducción de la presente memoria, cuando las capas están fuertemente deformadas, es posible que el crecimiento tenga lugar en modo tridimensional. Teniendo en cuenta los resultados de Yao et al.³⁷ que muestran una transición de un modo de crecimiento 2D a otro 3D para desadaptaciones superiores al 2.5% para la epitaxia de InGaAs sobre GaAs, hemos estudiado el caso extremo $x_{\text{In}}=1$ que corresponde a $f=3.25\%$ con el objetivo de examinar la posibilidad de transición a 3D en epitaxia sobre otro ternario como es InAlAs, y la influencia del modo de crecimiento del InAs en la relajación de los esfuerzos, ambos fenómenos en función del espesor de la capa³⁸. Para ellos hemos epitaxiado una multiestructura de pozos de InAs de distinto espesor L_w en una misma secuencia de MBE, lo que nos permitirá estudiar el modo de crecimiento del material según L_w , sin introducir variaciones adicionales en el resto de los parámetros que gobiernan el proceso MBE.

5.3.1 CARACTERÍSTICAS DE LA HETEROESTRUCTURA InAs/In_{0.52}Al_{0.48}As

En las imágenes de microscopía electrónica, la máxima diferencia de intensidad entre el InAlAs y el InGaAs, se obtiene mediante contraste de difracción³⁹, debido a la distinta contribución del factor de estructura $F_{\text{hkl}}^{(*)}$:

$$F_{\text{hkl}}[\text{In}_x\text{A}_{1-x}\text{As}] = \left[1 + e^{2\pi i \left(\frac{h+k}{2}\right)} + e^{2\pi i \left(\frac{k+l}{2}\right)} + e^{2\pi i \left(\frac{h+l}{2}\right)} \right] \cdot \left[x f_{\text{In}} + (1-x) f_{\text{A}} + f_{\text{As}} \cdot e^{2\pi i \left(\frac{h+k+l}{4}\right)} \right] \quad (3)$$

donde A representa Ga ó Al. Los coeficientes de difusión elástica f_i (siendo i, Ga ó Al), dependen del ángulo de Bragg de la reflexión $\langle \text{hkl} \rangle$ considerada, y son más dispares entre sí para la reflexión 200, con valores $f_{\text{Ga}}=4.16$ y $f_{\text{Al}}=2.80^{(**)}$. Particularizando la expresión del factor de estructura para esta reflexión, tenemos

$$F_{200}[\text{In}_x\text{A}_{1-x}\text{As}] = \left| 4 \left[f_{\text{A}} - f_{\text{As}} + x(f_{\text{In}} - f_{\text{A}}) \right] \right| \quad (4)$$

y por lo tanto, los F_{hkl} son también más distintos para la reflexión 200. Por otro lado, a partir de la relación anterior, vemos que F_{hkl} presenta una dependencia lineal con la fracción molar de In del

* Ver relación entre F_{hkl} , ξ_g , Φ_o y Φ_g en el apartado 4.2.6 del capítulo anterior.

** Para un voltaje de trabajo de 200 kV.

material. Como ejemplo, para $x_{\text{In}}=0.5$, se obtiene $F_{200}^{\text{InGaAs}}=2.9$ y $F_{200}^{\text{InAlAs}}=0.1$, que comparados también con $F^{\text{InP}}=1.4$, proporcionan un máximo contraste entre todos estos compuestos. Así pues las imágenes en sección transversal de todas las heteroestructuras $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ examinadas, han sido obtenidas en estas condiciones de observación, es decir en campo claro y dos haces, con excitación máxima para $g=200$.

El esquema de la figura 5.10a, presenta la configuración de la heteroestructura AL743 analizada, formada por seis pozos de InAs de espesor variable desde $L_w=6 \text{ \AA}$ a $L_w=36 \text{ \AA}$, en incrementos de 6 \AA , separados por barreras de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ de 200 \AA de espesor, epitaxiados⁴⁰ sobre una capa tampón de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ de $0.8 \text{ }\mu\text{m}$. En la figura 5.10b presentamos una imagen en sección transversal, en condición de dos haces con $g=200$ (*).

a MUESTRA AL743

$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 \AA
InAs	36 \AA
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 \AA
InAs	30 \AA
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 \AA
InAs	24 \AA
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 \AA
InAs	18 \AA
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 \AA
InAs	12 \AA
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 \AA
InAs	6 \AA
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	0.8 μm
InP	

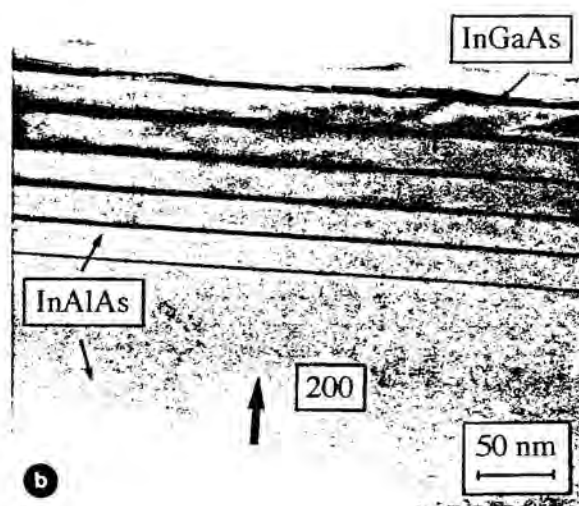


FIG. 5.10. a) Esquema de la configuración de la heteroestructura de pozos cuánticos múltiples de InAs entre barreras de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$. **b)** Imagen XTEM [011], tomada excitando la reflexión 200 para enfatizar el contraste entre los dos materiales.

* Para el InAs, el factor de estructura para la reflexión 200 es $F^{\text{InAs}}=7.6$.

5.3.2 OBSERVACIÓN EN XTEM Y HRTEM [011]

La característica más importante de la observación en sección transversal [011], es una patente modificación del contraste de los pozos de InAs a medida que aumenta el espesor de la capa (Fig. 5.10b). Concretamente, vemos un cambio en la morfología interfacial del InAs a partir del segundo pozo. Mientras la superficie superior de la capa más delgada (6 Å) permanece perfectamente plana, la interficie superior del siguiente pozo (12 Å) presenta una cierta ondulación. Esta rugosidad en el contraste se acentúa para valores mayores de L_w . Grunthaner et al.⁴¹ observaron este hecho en estructuras MQW de GaAs/InAs, asociándolo bien a variaciones de espesor de la lámina de TEM, a contaminación, o bien a una posible inhomogeneidad de composición que condujera a la formación de alguna fracción de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Por el contrario, De Miguel et al.⁴², determinaron un contraste semejante en capas de 10 Å de InAs sobre $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, asociándolo a áreas de fuerte tensión en las regiones cercanas a la interficie. Los resultados de Yao et al.³⁷, sobre capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crecidas sobre GaAs, han mostrado finalmente que se trata de un contraste asociado a una transformación hacia un modo de crecimiento 3D.

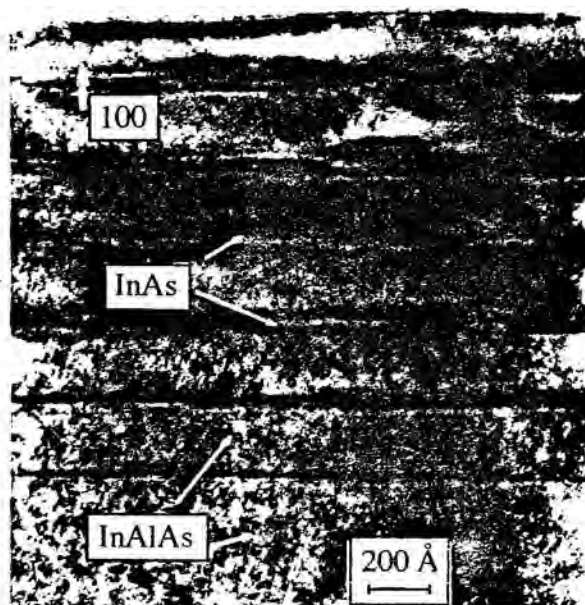


FIG. 5.11. Imagen en condición de haz múltiple XTEM de la muestra AL 743. Se observa un incremento progresivo de la rugosidad de la interficie superior de los pozos de InAs a medida que aumenta su espesor.

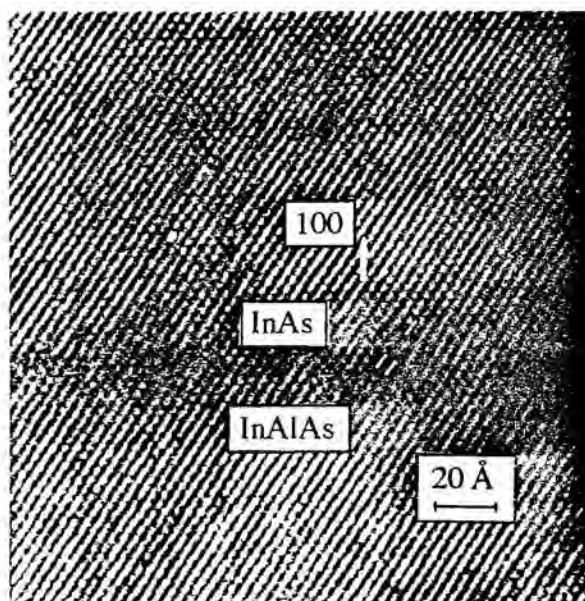


FIG. 5.12. Imagen HRTEM de la interficie entre la barrera de InAlAs y el pozo de InAs de 30 Å de espesor. Observamos la desaparición de un plano (111) mostrando la existencia de una dislocación de 60°.

Dado que la interficie inferior de los pozos es siempre plana, se deduce que la amplitud de las barreras de InAlAs es suficiente para recuperar un frente plano antes del inicio del crecimiento del siguiente pozo, pero aún así estas irregularidades mantienen una alineación en la dirección de

crecimiento. La observación del especimen a una mayor magnificación (Fig. 5.11^(*)) nos permite estudiar este efecto con mayor claridad. Yao et al.³⁷ también describieron el mismo fenómeno de alineación en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre GaAs, argumentando, que el crecimiento de una capa se ve favorecido en aquellas regiones que presentan una menor desadaptación con respecto al material epitaxiado, como son en su caso las propias islas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

En resumen, hemos puesto de manifiesto que la epitaxia de InAs sobre InAlAs, a esta $T_g=510^\circ\text{C}$ se caracteriza por un modo de crecimiento de Stransky-Krastanov, con una transición entre un modo 2D a 3D, a espesores $6 \text{ \AA} < t_{2\text{D-3D}} < 12 \text{ \AA}$.

Por otro lado, se han analizado todas las interfaces mediante microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM). En la figura 5.12 presentamos la interficie inferior entre el pozo de InAs de 30 \AA y la barrera de InAlAs, en la que se observa la extinción de un plano (111), revelando la presencia de una dislocación de 60° , con vector de Burgers $b=a/2 \langle 011 \rangle$. En general, sólo se han observado dislocaciones a partir de este espesor, con lo que podemos concluir que el espesor crítico para el valor de desadaptación $f=3.25\%$ entre el InAs y el InAlAs, (entendiendo como espesor crítico t_c el límite hasta la aparición de dislocaciones), es de $24 \text{ \AA} < t_c < 30 \text{ \AA}$.

5.3.3 CARACTERIZACIÓN EN SECCIÓN PLANAR (100)

Tras un adelgazamiento iónico, realizado exclusivamente por el lado del sustrato, hemos analizado la superficie del especimen en la dirección de crecimiento (100). En la figura 5.13 podemos observar la existencia de patrones de Moirée que nos indican la superposición de estructuras cristalinas de distinto parámetro de malla. En efecto, teniendo en cuenta que el grosor de la lámina delgada preparada para TEM, es aproximadamente de 3000 \AA , ésta debe contener toda la heteroestructura y por lo tanto una visión en la proyección (100) muestra una superposición de todos los pozos de InAs y barreras de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$. Las diferencias de parámetro de malla entre estos dos materiales, implica una distancia entre las franjas de Moirée de $\approx 70 \text{ \AA}$, para la reflexión $200^{(**)}$. La separación de las franjas en la figura 5.13 es mayor de 70 \AA , indica que el parámetro de malla del InAs no es exactamente su valor intrínseco a_{InAs} en estado relajado, y por lo tanto, esto demuestra que los pozos de InAs, mantienen todavía una cierta deformación. La irregularidad en la distribución de los patrones, es una consecuencia de la contribución al contraste de las islas de InAs de los pozos más gruesos, que presentan distintos estados de deformación.

* La figura 5.11, ha sido tomada en condición de haz múltiple, exactamente en el eje de zona $[011]$, por eso el contraste entre el InAs y el InAlAs, es menos fuerte que en las imágenes de campo claro y dos haces, en las que nos desviamos de la posición perpendicular exacta al eje de zona para obtener una máxima excitación de la reflexión $g=200$.

** La separación entre las franjas de Moirée para dos materiales de parámetro de malla a_i ($i=1,2$) bajo la reflexión $g=hkl$ es $\delta = (d_1^{hkl} + d_2^{hkl}) / (d_1^{hkl} - d_2^{hkl})$ siendo d^{hkl} , la distancia interplanar correspondiente a la reflexión hkl , $a_i / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$.

Seguidamente, hemos optimizado el bombardeo iónico hasta conseguir visualizar las interfaces correspondientes a los pozos inferiores. En la figura 5.14 mostramos un ejemplo, en el que destaca claramente la forma redondeada de las islas. La diferencia de tamaño entre las dos islas de esta figura, sugiere que se trata de islas correspondientes a pozos de distinto espesor, y por lo tanto, observamos que a medida que aumenta el grosor de la capa de InAs, el crecimiento tridimensional se acentúa, tal como mostraba la sección transversal de la heteroestructura (Fig. 5.11). Es posible notar un contraste, aunque débil, de Moirée en toda la superficie de la lámina, indicando que la capa de InAs no está completamente adaptada al InAlAs, es decir que debemos estar situados en una sección de la estructura en la que ya se ha iniciado la relajación de los esfuerzos (en el entorno del pozo de 30 Å de espesor). Sin embargo, el punto más importante a destacar, es que las franjas son más intensas dentro de las islas, indicando que allí la relajación de la deformación es mayor, lo cual es de esperar teniendo en cuenta que en las islas se tiene un espesor mayor de InAs.

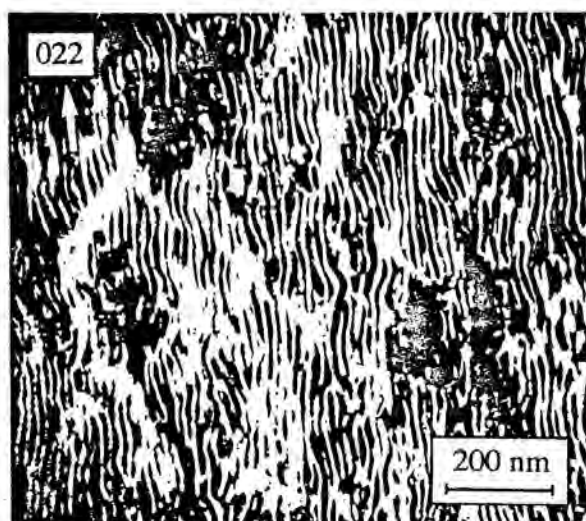


FIG. 5.13. Sección planar (100) de la muestra MBE 743. La superposición de todas las capas de InAs y InAlAs da lugar a la aparición de patrones de Moirée, cuya distribución irregular atribuimos a la formación de las islas en los pozos más gruesos.

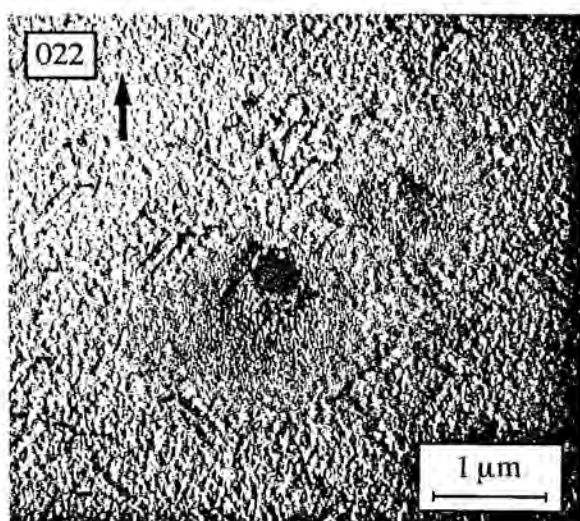


FIG. 5.14. Controlando el tiempo de ataque hemos alcanzado a observar la región correspondiente a los pozos más delgados de InAs. Ahora las islas pueden verse más claramente, mostrando una forma redondeada y un tamaño mayor a medida que el espesor de InAs aumenta.

Podemos señalar que no hemos observado defectos bidimensionales ni siquiera en las capas más gruesas de InAs, es decir no hemos encontrado evidencia del límite de espesor t_{SF} para la nucleación de defectos complejos, como los defectos de apilamiento (SF) propuesto por Yao et al.⁴³ (*).

Finalmente, concluimos que la relajación de las tensiones tiene lugar mediante la formación de dislocaciones perfectas, a un espesor $t_c \approx 30$ Å, habiendo superado previamente, el límite de crecimiento bidimensional, determinado en $t_{2D-3D} = 12$ Å. Estos resultados son muy próximos a los de Gendry et al.⁴⁴, de $6 \leq t_{2D-3D} \leq 10$ Å, y $t_c = 20$ Å, obtenidos mediante caracterización RHEED sobre capas de InAs crecidas a 525°C sobre $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ (igual parámetro de malla que el

* Este autor propone la existencia de tres límites de espesor en el orden $t_{2D-3D} < t_c < t_{SF}$.

$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ y por lo tanto igual $f=0.69\%$). Otros autores han determinado mediante RHEED y PL, valores de $t_{2D-3D} \approx 30 \text{ \AA}$ y $t_c > 35 \text{ \AA}$, en capas de $\text{InAs}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ crecidas a 500°C . También se recogen valores aún más extremos de $t_{2D-3D} \approx 30\text{-}40 \text{ \AA}$ y $t_c = 50 \text{ \AA}$, en capas crecidas a 480°C ⁴⁵. No obstante, todos estos resultados no están demasiado alejados, teniendo en cuenta que la temperatura de crecimiento juega un papel esencial en la formación de islas y en los fenómenos de relajación. Por ejemplo, Gendry et al.⁴⁴ han mostrado un aumento de t_{2D-3D} a 23 \AA y de t_c a 30 \AA a una menor T_g 450°C , atribuyendo este efecto a una reducción de la movilidad de los átomos y a una minimización de la interacción y multiplicación de dislocaciones a T_g menores.

5.4 RELAJACIÓN DE LOS ESFUERZOS EN CAPAS CON INHOMOGENEIDADES DE COMPOSICIÓN

5.4.1 MONOCAPAS DE $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$ CON MODULACIÓN DE COMPOSICIÓN

En este apartado presentamos sólo un breve resumen de los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras de InGaAs con $x_{\text{In}}=54.3\%$ del capítulo anterior. Aunque resulte un poco redundante, creemos que conviene recordarlos para situarlos dentro del contexto de los posibles mecanismos de relajación de los esfuerzos de desadaptación. Así destacamos los siguientes puntos:

- * Todas las capas presentaban una modulación de composición, de longitud de onda decreciente a medida que aumentaba el espesor de la capa.
- * La reducción de la periodicidad Λ de la modulación constituía un mecanismo de acomodación de los incrementos de energía elástica, hasta un espesor crítico aparente $t_{\text{ca}}=0.5 \mu\text{m}$.
- * Se tenía nucleación de defectos bidimensionales y dislocaciones filiformes a partir de un espesor $t \geq 0.74 \mu\text{m}$. No se observó en ningún caso una red de dislocaciones perfectas en la interficie.
- * Se tenía relajación significativa de la deformación por DCXRD, a partir de t_{ca} correspondiendo con el incremento de las densidades de defectos.
- * Finalmente, se mantenía una deformación remanente, a pesar del espesor de las capas ($t=1 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m}$). En este límite de relajación de los esfuerzos, la longitud de onda de la modulación de composición era independiente del grosor de la capa.

5.4.2 CAPAS INHOMOGÉNEAS DE $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$

a) Detalles experimentales

Las características principales de las capas de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ estudiadas, se recogen en la tabla 5.3. Las muestras han sido crecidas en un equipo VG Semicon V80H. Los substratos de InP fueron atacados en una solución $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ en proporción 7:1:1. Al inicio de la epitaxia, se incrementó la temperatura de las células de evaporación de los elementos del grupo III, para limitar los transitorios de flujo de In y Al⁴⁶. La composición de las capas ha sido escogida en este rango

de valores de y_{In} , con el objetivo de estudiar el comportamiento de capas tensionadas (muestra 1, $f < 0$) y comprimidas (2 y 3, con $f > 0$).

N°	T_g (°C)	t (μm)	y_{In} (%)	f (%)	Δ (nm)
1	580	1	51.5	-0.06	600
2	580	1	55	0.19	460
3	570	2	58.9	0.45	820

TABLA 5.4. Características de las capas de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ estudiadas, y valores de la longitud de onda Δ de la modulación de contraste observada en TEM.

b) Modulación de contraste en sección planar (100)

El resultado más destacable de la observación en TEM, es la existencia de una modulación de contraste en todas las capas de InAlAs examinadas. Como ya es habitual, esta modulación se desarrolla a lo largo de las direcciones cristalográficas $[010]$ y $[001]$, en las imágenes de campo claro y dos haces con las reflexiones $g=022$ y $g=02\bar{2}$, y presenta distintos valores de longitud de onda Δ en función de la deformación, espesor y temperatura de crecimiento de la capa^{47,48}.

En la figura 5.15a, presentamos una imagen correspondiente a la segunda muestra, en la que podemos observar que esta modulación de contraste no presenta exactamente las mismas características que las de la modulación descrita para las capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. En primer lugar, tenemos unas bandas mucho mucho más onduladas que las líneas oscuras del InGaAs (ver por ejemplo Fig. 4.2. En segundo lugar, no se tiene una variación definida de contraste claro a oscuro en estas bandas, sino más bien un cambio gradual sin llegar a alcanzar puntos extremos de intensidad. Las condiciones de extinción, no obstante, sí son muy semejantes, es decir, se produce una atenuación máxima del contraste para las bandas que son paralelas a la dirección del vector g , siempre que se utilizan las reflexiones $\langle 004 \rangle$ (Fig. 5.15b).

En esta muestra hemos observado también un cierto número de defectos de apilamiento (Fig. 5.16a), que hemos podido clasificar en dos grupos, según la posición de su punto de origen con respecto al sustrato. Esta localización se ha llevado a cabo mediante una simple relación trigonométrica⁴⁹ que relaciona el ángulo que forman los planos $\{111\}$ con la proyección de observación (100) y las dimensiones de los fallos de apilamiento. El primero, que denominamos SI, corresponde a defectos estructurales originados frecuentemente en regiones cercanas a la interficie InAlAs/InP , y a menudo se presentan en parejas en los planos equivalentes $\{1\bar{1}1\}$ y $\{11\bar{1}\}$, o incluso en los cuatro planos de la familia $\{111\}$ (Fig. 5.16b); atribuimos su origen a saltos de empaquetamiento en las primeras etapas de crecimiento. Los del segundo grupo, que denominaremos SS, se presentan como defectos aislados, y normalmente no originados en la interficie.

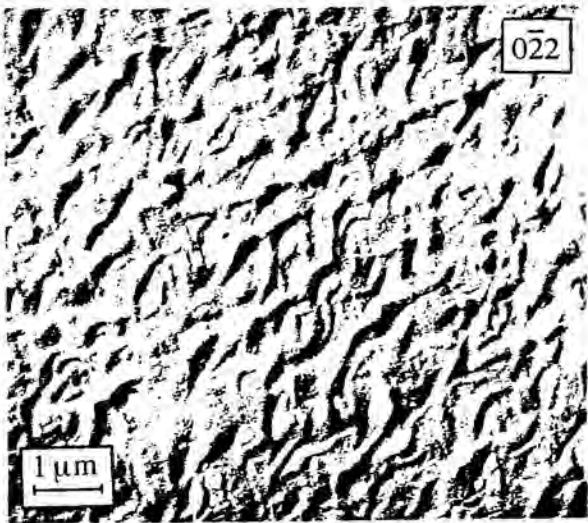


FIG. 5.15a Modulación de contraste cuasiperiódico en las direcciones $\langle 011 \rangle$, en la capa de InAlAs de $y_{In}=55\%$ y $t=1\ \mu m$.

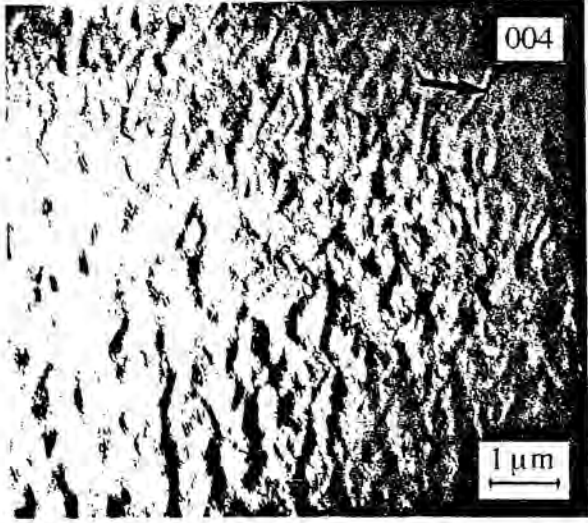


FIG. 5.15b. Extinción de las bandas paralelas a $[010]$ para la reflexión $g=040$.

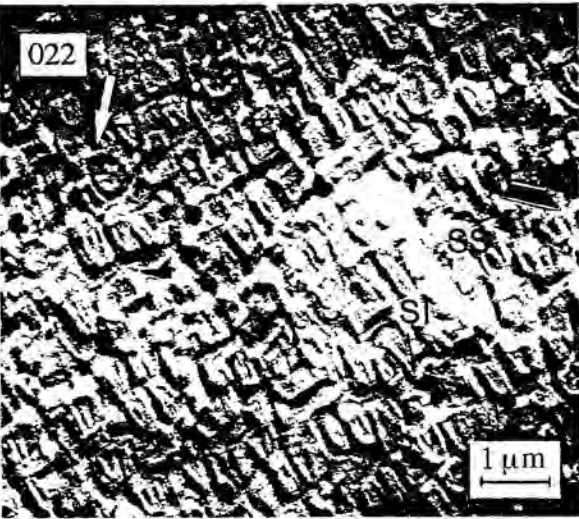


FIG. 5.16a. Imagen correspondiente a otra región de la muestra 2, en las que se observan fallos de apilamiento clasificados en dos grupos: SI, para los formados en la interficie y afectan frecuentemente en dos o cuatro de los planos $\{111\}$ a partir del mismo punto de origen, y los SS, aislados, y no siempre originados entre el InAlAs y el InP.

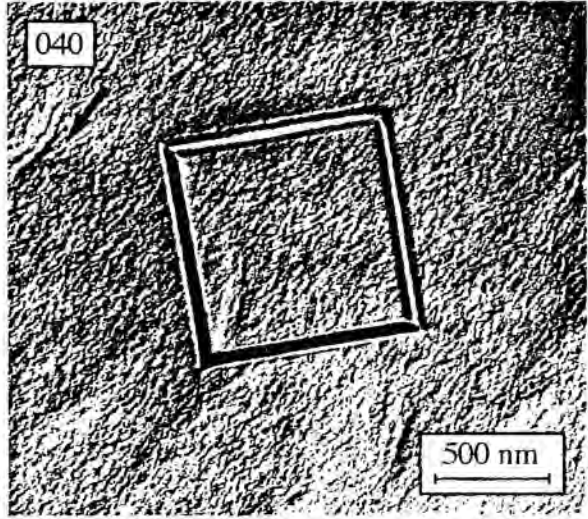


FIG. 5.16b. Defecto tipo SI, consistente en fallos de apilamiento en los cuatro planos de la familia $\{111\}$, originados exactamente en el mismo punto de la interficie.

La capa de InAlAs de la tercera muestra, también comprimida, presenta esencialmente, las mismas características que la número 2. La diferencia principal es un aumento de la densidad de defectos tipo SS con respecto a la densidad de los del tipo SI (Fig. 5.17). En cuanto a la muestra 1 tensada, remarcamos que, aunque existe una modulación de contraste y con las mismas condiciones de observación y extinción, ésta es mucho menos intensa tanto en la reflexión $g=022$ como $g=02\bar{2}$ (Fig. 5.18). Hemos de señalar, también, que las observaciones en XTEM muestran interfaces perfectamente planas, y por lo tanto ninguna de las modulaciones de contraste indican en modo alguno un crecimiento tridimensional.

Finalmente, podemos destacar dos resultados significativos. Por un lado, las muestras 2 y 3, crecidas en iguales condiciones de temperatura y con el mismo espesor de capa, tienen longitudes de onda Λ distintas, $\Lambda=600$ nm ($f=0.06\%$) y $\Lambda=460$ nm ($f=0.19\%$), es decir que Λ es menor cuanto mayor es el valor absoluto de la desadaptación inicial. En segundo lugar, hemos observado un incremento de las densidades de defectos SS a medida que aumenta el valor absoluto de esta desadaptación.

Si recordamos ahora la morfología de las capas de InAlAs crecidas a alta temperatura, analizadas en el capítulo III (ver por ejemplo figura 3.22), resulta evidente la analogía entre aquellas, adaptadas al InP, y éstas otras, tensadas o comprimidas. La primera cuestión a resolver es si ambas estructuras son las mismas o por el contrario responden a un origen distinto. En el siguiente apartado responderemos a este interrogante.

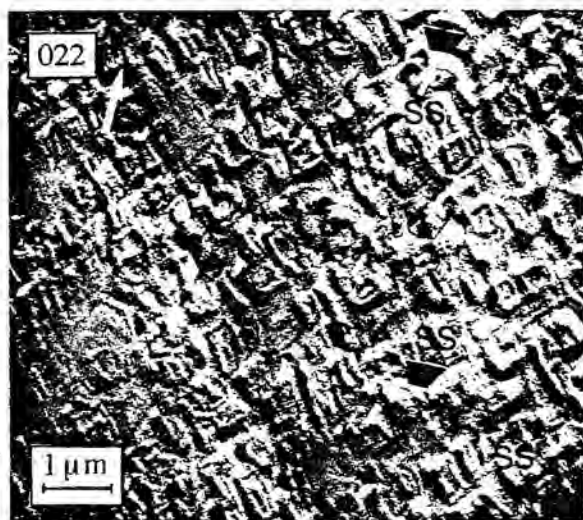


FIG. 5.17. Modulación de contraste y defectos de apilamiento en la capa de InAlAs ($y=58.9\%$ y $t=2$ μm). Destaca un incremento de los defectos tipo SS frente a los de tipo SI.

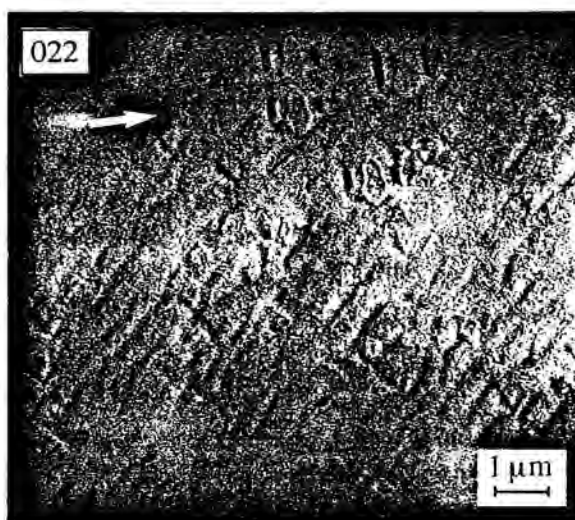


FIG. 5.18. Morfología de la capa de InAlAs débilmente tensada ($x=51.5\%$). La modulación de contraste apenas resulta visible y solamente se tienen defectos bidimensionales SI, originados en la interficie.

c) Comparación entre las modulaciones quasiperiódicas de contraste en capas de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ adaptadas y deformadas

Llevaremos a cabo un estudio comparativo de ambas modulaciones a partir de las observaciones en sección planar (100) de las capas de InAlAs, a distintas distancias de la interficie entre la epicapa y el InP^{50} . Las imágenes de la figura 5.19 muestran la morfología de las regiones más superficiales de las capas de InAlAs. En 5.19a, recordamos el aspecto de las capas de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ (en este caso con $T_g=590^\circ\text{C}$), cuya modulación de contraste convenimos en denominar tipo I.

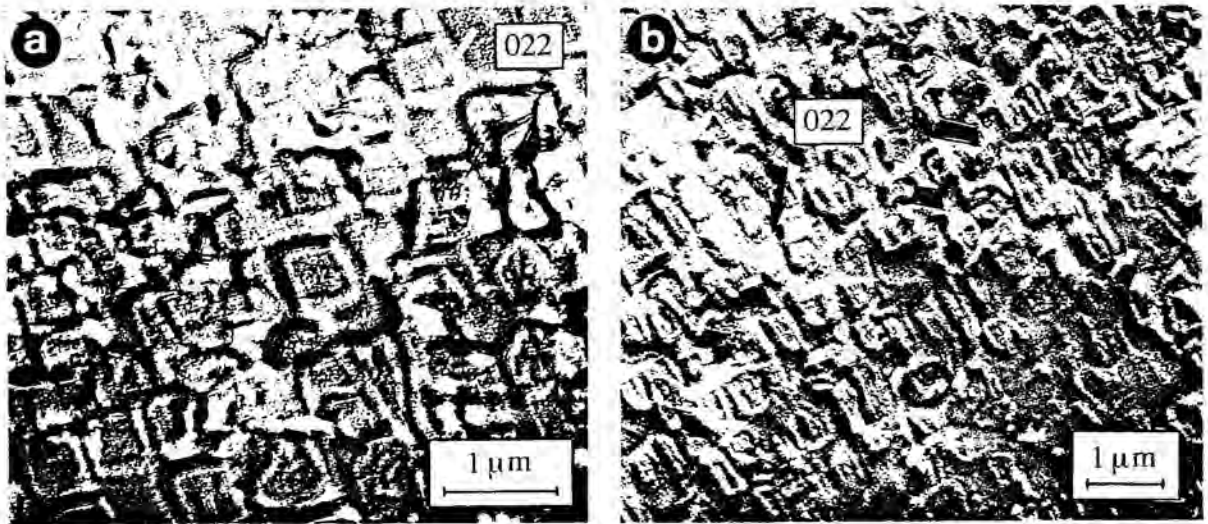


FIG. 5.19. Modulación de contraste según $\langle 011 \rangle$ en la superficie de la capa, muy semejantes en los dos casos a) $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, $T_g = 590^\circ\text{C}$ y b) $\text{In}_{0.589}\text{Al}_{0.411}\text{As}$, $T_g = 570^\circ\text{C}$.

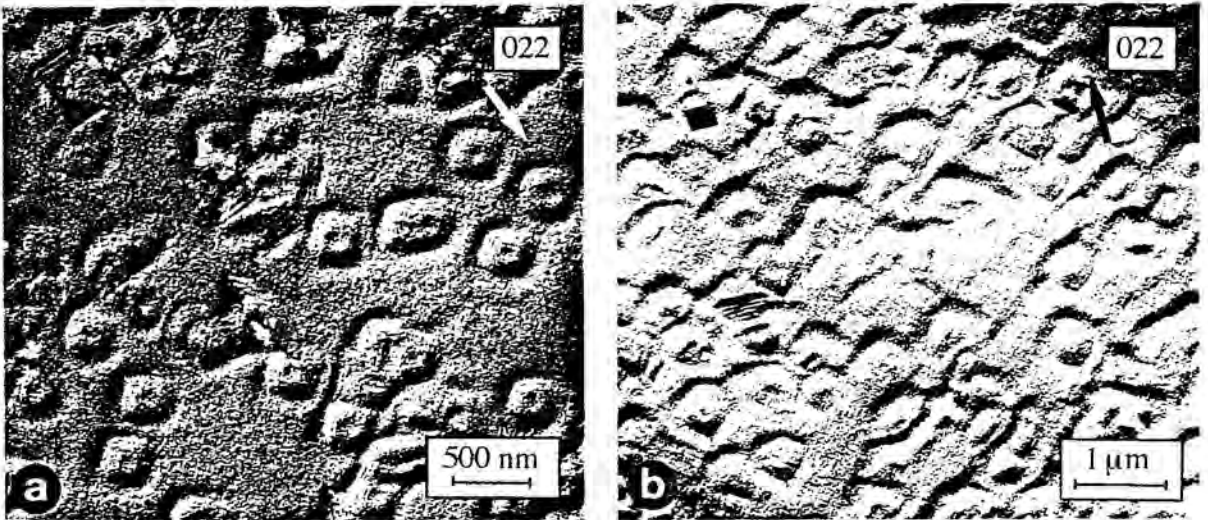


FIG. 5.20. a) Reducción del tamaño de la estructura al aproximarnos al sustrato en la capa de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$. b) La modulación de contraste mantiene sus características y tamaño para la capa de $\text{In}_{0.589}\text{Al}_{0.411}\text{As}$.

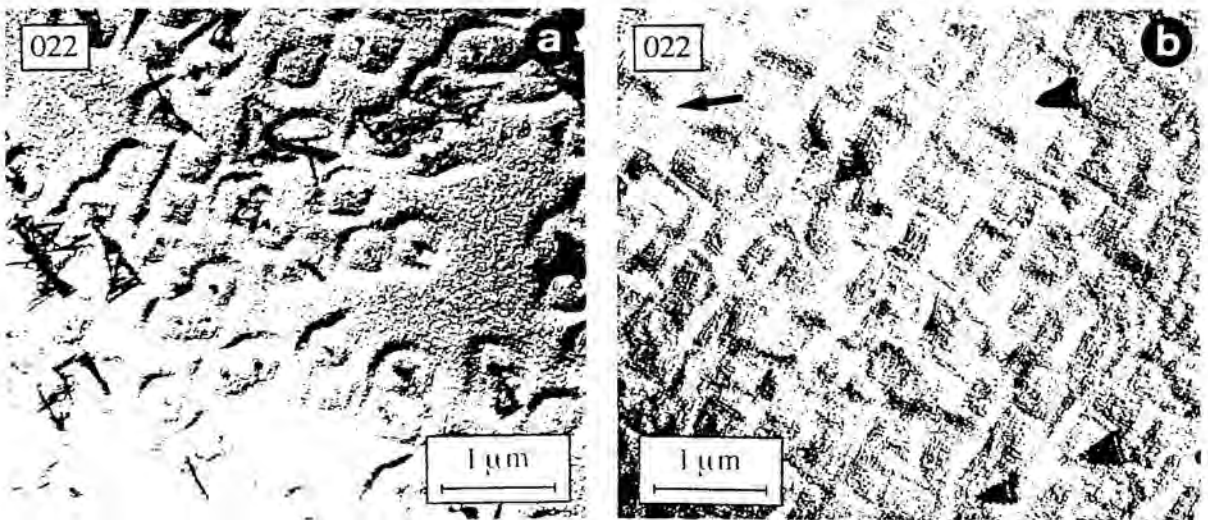


FIG. 5.21. Interficie entre la capa y el sustrato. a) La relación de la modulación de contraste con los precipitados es evidente en la capa adaptada. b) Para la capa comprimida, la modulación de contraste es idéntica a la de la superficie, y no hay evidencia de precipitados.

En la figura 5.19b, tenemos la muestra 3 de $\text{In}_{0.589}\text{Al}_{0.411}\text{As}$ y $T_g=570^\circ\text{C}$, y a simple vista, no podríamos distinguir si realmente ambas modulaciones corresponden o no a fenómenos distintos. Por ejemplo, podemos comparar la similitud de las formas cuadriculadas señaladas en ambas imágenes.

Continuando el adelgazamiento de las muestras mediante bombardeo iónico por el lado de la capa de InAlAs , alcanzamos a examinar las regiones intermedias de ambas epicapas. Recordamos que en el caso de la estructura I teníamos una clara reducción del tamaño de los cuadrados que originaban la modulación quasiperiódica (Fig. 5.20a), a medida que nos acercábamos al sustrato. Por el contrario, la modulación de la capa comprimida parece no sufrir modificación con la variación de su distancia al InP (Fig. 5.20b).

Finalmente, en las figuras 5.21, comparamos el aspecto de la modulación de contraste, en las zonas de la capa inmediatamente superiores al sustrato, incluida la interficie entre el InAlAs y el InP . Nuevamente, vemos la asociación inmediata de la estructura tipo I, con los precipitados en la interficie (Fig. 5.21a). Por el contrario, no existe evidencia alguna de estos precipitados en la figura 5.21b, y la modulación mantiene exactamente las mismas características de contraste y periodo, que en las regiones más superficiales.

c) Discusión y conclusiones

En vista de los anteriores resultados, parecería lógico concluir que la modulación cuasiperiódica de contraste en las capas de InAlAs deformadas, no responde al mismo origen que la estructura tipo I de las muestras adaptadas^(*). De hecho, su evolución se asemeja mucho más a la observada para las capas deformadas de InGaAs . No obstante, nos podemos plantear algunas cuestiones importantes que ponen en duda la interpretación de este contraste en el InAlAs como debido a una modulación de composición tal como fue interpretado para el InGaAs .

- * Recordamos que en el caso del $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ teníamos una desadaptación por compresión relativamente débil ($f=0.09\%$), y que a un espesor de capa de $0.5\ \mu\text{m}$, la reducción de la longitud de onda de la modulación ya no era suficiente para acomodar la energía de deformación elástica. Ahora por el contrario, observamos que la modulación de contraste alcanza las regiones más superiores de la capa incluso a espesores de hasta $2\ \mu\text{m}$ con una desadaptación intrínseca inicial de $f=0.45\%$, lo cual en nuestra opinión resulta bastante contradictorio.
- * Los valores de la longitud de onda son mucho mayores que los determinados para el InGaAs , lo cual indicaría que el aumento de la desadaptación inicial f , implica la formación de modulaciones de composición de Λ mucho mayores como mecanismo de estabilización del compuesto. Sin embargo, Praseuth et al.⁵¹ han observado Λ del orden de $1\ \mu\text{m}$ en capas de InAlAs adaptadas al

* Recordamos que en su momento, asociamos esta modulación tipo I a inhomogeneidades de composición debidas a fenómenos de segregación favorecidos en el entorno de los precipitados de la interficie.

substrato, y crecidas a una temperatura de 560°C, es decir, con deformación nula, apareciendo una nueva contradicción. Ahora bien, llegado a este punto, conviene destacar, que la medición de Λ ha resultado bastante dificultosa puesto, que la ausencia de transiciones bruscas entre niveles claros y oscuros de intensidad, no permite apenas distinguir qué punto de las bandas de contraste se corresponde con el del siguiente período de la estructura.

- * El contraste de la modulación, no presenta las mismas relaciones de intensidad entre máximos y mínimos que las descritas en el modelo de Treacy, aunque eso sí, responde a las mismas variaciones que las deducidas por este modelo de microscopía para variaciones de g y $-g$, de $g = \langle 022 \rangle$ ó $g = \langle 040 \rangle$ y para modificaciones de la desviación de la posición de Bragg w .

Estas reflexiones, no resultan tan contradictorias si se tiene en cuenta, que en estas muestras de InAlAs, la temperatura de crecimiento es bastante alta, y nuevamente entrarían en juego los procesos de desorción y segregación de In en el crecimiento^{52,53}, este último fenómeno favorecido además por la mayor deformación a que se ven sometidas las capas^(*). En consecuencia, sugerimos el siguiente mecanismo de formación de la modulación de contraste observada en estas capas de InAlAs deformadas:

- * Teniendo en cuenta que el InAlAs constituye una de las combinaciones sometidas a la existencia de un dominio de inmiscibilidad dadas las condiciones de epitaxia, es posible que en las primeras etapas de crecimiento, se desarrolle una modulación de composición como mecanismo de estabilización del compuesto para evitar la separación total en fases InAs y AlAs. De acuerdo con el "efecto de empuje" propuesto por Glas⁵⁴, las zonas de la superficie de crecimiento que presentan una parámetro de malla mayor (respectivamente menor), favorecen el subsiguiente crecimiento sobre ellas con un parámetro de malla también mayor (respectivamente menor). Estos se traduce a nivel microscópico en que, para un cierto átomo, dada la deformación inhomogénea de la superficie, el potencial de interacción $\Delta\mu$ (que es la fuerza motriz del crecimiento en MBE) se verá también modulado en ese plano. Por lo tanto, una vez iniciada una modulación de composición en un determinado momento de la epitaxia, ésta puede continuar a medida que el crecimiento progresa.
- * Siguiendo el mismo razonamiento que para el InGaAs, existiría un espesor crítico (de nuevo t_{ca}') a partir del cual la modulación de composición dejaría paso a la formación de defectos. Dado que la desadaptación de las capas ($f=0.45\%$) es mayor que la que teníamos para el InGaAs ($f=0.08\%$), de esperar que en este caso t_{ca}' sea mucho menor que el t_{ca} determinado para ese otro material ($t_{ca}=0.5 \mu m$). Este punto explicaría el incremento en la densidad

* El coeficiente de incorporación de In, disminuye significativamente en capas deformadas de InAlAs con respecto al crecimiento de InAlAs adaptado al sustrato de InP (ver Ref. 45 y 54 del capítulo III).

de defectos de apilamiento SS, cuyo origen podemos atribuir ahora a la relajación de los esfuerzos en las capas de mayor desadaptación inicial. Así, tendríamos nuevamente, que el crecimiento inhomogéneo favorece la formación de defectos bidimensionales en lugar de dislocaciones perfectas.

- * Para el InGaAs, hemos mostrado que la modulación alcanzaba solamente 0.5 μm por encima del sustrato, y luego se extinguía, mientras que para el InAlAs la modulación se extiende por toda la capa. La diferencia en el caso del InAlAs, es únicamente el crecimiento a una T_g mucho más elevada, además de una deformación intrínseca mayor. En estas condiciones, sugerimos que la reducción del coeficiente de incorporación a valores altos de T_g y de desadaptación inicial f , (segregación y desorción de In acentuados), tiene un efecto dominante en el crecimiento. Consecuentemente, una vez desarrollada una inhomogeneidad de composición, la adsorción de los átomos se ve favorecida de forma que se mantenga la misma deformación que en las capas inmediatamente inferiores y las inhomogeneidades de composición se propagan entonces, a lo largo de toda la estructura (acentuadas por la readorción del exceso de población de In existente como consecuencia de la segregación de In hacia la superficie de crecimiento^(*)).

Las observaciones en XTEM [011] contribuyen a reforzar esta hipótesis. En las regiones cercanas a la interficie entre el InAlAs y el InP (ver figura 4.18a), las irregularidades de contraste, utilizando la reflexión $g=02\bar{2}$, muestran una estructura columnar aproximadamente en la dirección de crecimiento, con una oscilación de contraste en la dirección perpendicular (Fig. 5.22), estructura muy semejante a la observada para el InGaAs con modulación de composición (Fig. 4.5). Por el contrario, estas irregularidades en el contraste en las zonas superiores de la capa, es en nuestra opinión, muy semejante al observado en la figura 3.34 (inhomogeneidades de composición en planos oblicuos), sólo que esta vez, la dirección privilegiada para las inhomogeneidades de composición, es justo la perpendicular a [100]. No ignoramos que todavía quedan muchas cuestiones por aclarar. Se nos ocurre preguntarnos qué relación existiría entre T_g y Λ ; comprobar los valores de Λ para una misma desadaptación y espesores

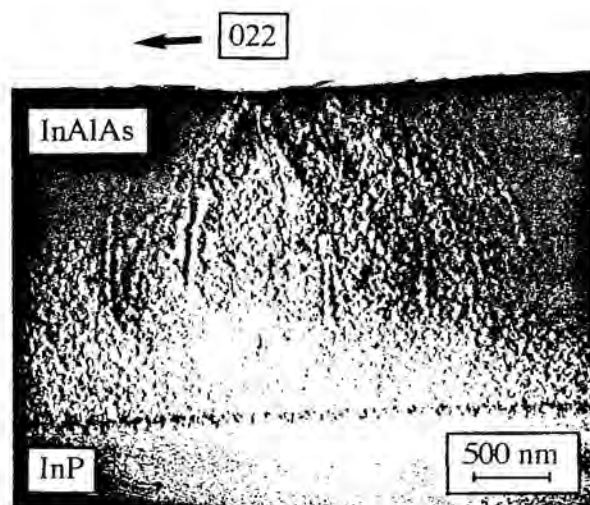


FIG. 5.22. Imagen XTEM de la muestra 3. Se observan irregularidades del contraste formando unas franjas aproximadamente en la dirección de crecimiento.

* Recientemente, Brandt et al.⁵⁰ han propuesto una desorción térmica del In para evitar la reincorporación de esta capa flotante durante la epitaxia, consistente en una interrupción del crecimiento seguido de un incremento de la temperatura del sustrato con respecto a la de crecimiento.

diferentes en capas crecidas en idénticas condiciones (análisis semejante al realizado para las muestras de $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$); estudiar los valores de Λ para un rango más amplio de composición (variación gradual de y_{In}); o comprobar mediante EDX la amplitud y valores de Λ de las oscilaciones de composición, experiencias, que en sí mismas, constituirían otro completo trabajo de investigación. En cualquier caso, lo que sí hemos podido constatar es que no tenemos una uniformidad composicional en estas capas de InAlAs , y podemos afirmar con certeza, que en estas condiciones de crecimiento inhomogéneo, la relajación se ha producido mediante defectos bidimensionales.

5.4.3 HETEROESTRUCTURA $\text{In}_{0.63}\text{Ga}_{0.37}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ SOBRE CAPAS DE $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ CON INHOMOGENEIDADES DE COMPOSICIÓN

a) Características de la heteroestructura MQW

Nuevamente en base a los resultados de Yao et al.³⁷ que aseguran un crecimiento bidimensional para cualquier espesor, por debajo del límite $f=2.5\%$, en la epitaxia de InGaAs sobre GaAs , hemos escogido para el crecimiento de nuestras capas desadaptadas, el valor $x=63\%$, correspondiente a una desadaptación $f=0.69\%$. Así, se ha crecido una multiestructura (Fig. 5.23a) de seis pozos cuánticos de $\text{In}_{0.63}\text{Ga}_{0.37}\text{As}$ de espesor variable entre $t=20\text{ \AA}$ y $t=1000\text{ \AA}$, separados por barreras de 200 \AA de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ y crecidos sobre una capa tampón de InAlAs de $0.8\text{ }\mu\text{m}$, que dada la temperatura de crecimiento ($T_g \approx 560^\circ\text{C}$), presenta unas inhomogeneidades de composición cuasiperiódicas.

b) Observación en XTEM y HRTEM [011]

En la figura 5.23b, podemos observar la sección transversal de la heteroestructura AL744 completa. El primer comentario se refiere a la ligera ondulación que presentan las capas de InAlAs e InGaAs de la micrografía, que tras una observación detallada de toda la muestra, ha sido atribuido a una curvatura de la lámina durante la preparación del espécimen para TEM. No obstante, el hecho más remarcable es la presencia de defectos de apilamiento. Estos SF's son evidentes a partir de un espesor de InGaAs de 50 \AA , originándose en la interficie $\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$ y propagándose luego por los planos $\{111\}$.

Las imágenes XTEM, no han mostrado evidencia alguna de modo de crecimiento tridimensional, ni siquiera en los pozos de mayores dimensiones. Las observaciones en alta resolución han confirmado estos resultados. Como ejemplo, en la figura 5.24 tenemos la interficie superior entre el pozo de InGaAs de 1000 \AA , y la barrera de InAlAs , en la que destacamos la ausencia de islas e incluso de rugosidad. Esta planitud es una característica general de todas las interfaces de la estructura, revelando que el crecimiento ha tenido lugar en un modo bidimensional, a pesar del elevado espesor de las capas.

a MUESTRA AL744

$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 Å
$\text{In}_{0.63}\text{Ga}_{0.37}\text{As}$	1000 Å
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 Å
$\text{In}_{0.63}\text{Ga}_{0.37}\text{As}$	500 Å
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 Å
$\text{In}_{0.63}\text{Ga}_{0.37}\text{As}$	250 Å
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 Å
$\text{In}_{0.63}\text{Ga}_{0.37}\text{As}$	100 Å
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 Å
$\text{In}_{0.63}\text{Ga}_{0.37}\text{As}$	50 Å
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	200 Å
$\text{In}_{0.63}\text{Ga}_{0.37}\text{As}$	20 Å
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	0.8 μm
InP	

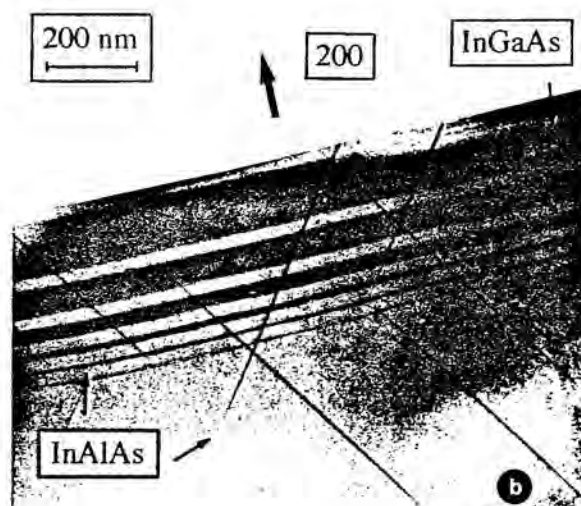


FIG. 5.23a. Representación esquemática de la multiestructura MQW 744 de pozos cuánticos de $\text{In}_{0.63}\text{Ga}_{0.37}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$. **b)** Imagen XTEM [011] de la muestra 744, tomada en BF y dos haces con la reflexión $g=200$.

c) Caracterización en sección planar (100)

Para completar el estudio de esta muestra, se han llevado a cabo las observaciones en el eje de zona [100]. El principal resultado de este análisis ha sido comprobar la existencia de un contraste irregular en las direcciones [010] y [001], asociado a inhomogeneidades de composición (Fig. 5.25), extendiéndose por toda la estructura. En esta misma imagen se observan las franjas de interferencia de algunos de los defectos de apilamiento bidimensionales.

El subsiguiente ataque para visualizar las regiones más cercanas al substrato, ha puesto de manifiesto que estas inhomogeneidades se han originado de hecho en la capa tampón de 0.8 μm , y también nos ha permitido confirmar que algunos de los SF's son defectos nativos, nucleados en la interficie entre el InP y la capa tampón de InAlAs. Finalmente, hemos de remarcar que no se han observado dislocaciones perfectas en ninguna de las interficies. Este hecho es del todo inesperado a

juzgar por los resultados obtenidos para las muestras anteriores^(*). Por ejemplo, si la muestra MBE 687, cuya capa de InGaAs es de 25nm de espesor y $x_{\text{In}}=0.60$, ya presenta una relajación de la deformación mediante dislocaciones, era de prever que en estas otras condiciones más extremas de espesor y desadaptación se hubiera superado también el espesor crítico t_c .

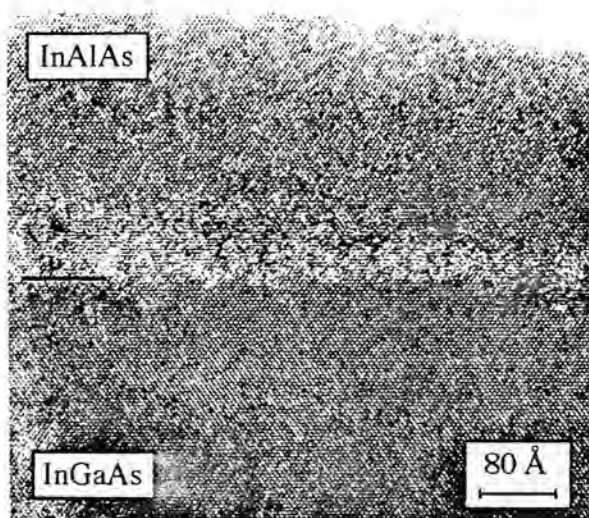


FIG. 5.24. Micrografía HRTEM [011] de la interficie entre el pozo de InGaAs de 1000 Å y la barrera superior de InAlAs. No existe evidencia alguna de crecimiento 3D.

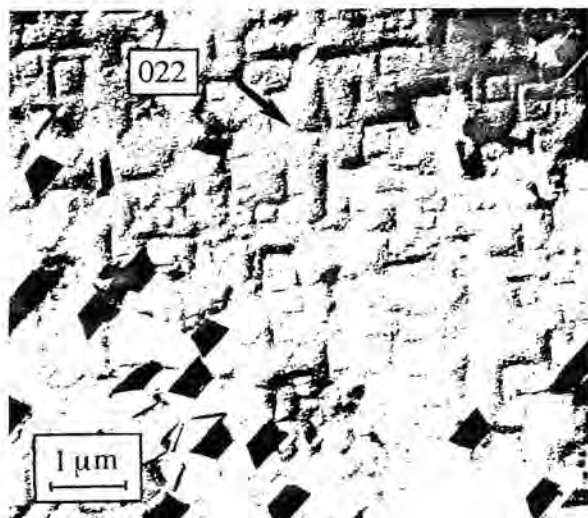


FIG. 5.25. Visión planar de la muestra 744. Destacamos la presencia de inhomogeneidades de composición en las direcciones [010] y [001]. Se observan además las franjas de interferencia correspondientes a los SF's, que se originan a partir de un espesor de InGaAs de 50 Å.

En resumen, hemos visto que el crecimiento de InGaAs con una desadaptación del 0.69%, asegura un modo bidimensional hasta espesores de 1000 Å, lo cual parece indicar, equiparando la situación a los análisis de Yao et al.³⁷, que para este valor relativamente bajo de desadaptación, no existe límite de espesor que marque una transición 2D-3D. Por otro lado, hemos observado una inhomogeneidad de composición que se extiende desde la capa tampón hasta el resto de la multiestructura. Por último, no tenemos relajación de la deformación mediante una red de dislocaciones, sino que por el contrario, se tienen defectos bidimensionales nucleados a partir de un espesor de 50 Å. Comparando estos resultados a los de las muestras con modulación de composición (apartado 5.4.1, $t_{ca}=0.5 \mu\text{m}$, $f=0.08\%$), podemos concluir que hemos determinado un segundo valor de espesor crítico aparente $20 \text{ Å} < t_{ca} < 50 \text{ Å}$, para una desadaptación de $f=0.69\%$. Si recordamos nuevamente en el concepto de espesor crítico aparente, como límite de la deformación elástica mediante variaciones locales de composición, es razonable que un incremento de la tensión de deformación implique una disminución importante del valor de t_{ca} .

* Recordamos que para el InGaAs hemos observado dislocaciones en las condiciones de desadaptación inicial y espesor de capa siguientes: $t=0.5 \mu\text{m}$ y $f=0.45\%$ y $f=0.65\%$; $t=25 \text{ nm}$ y $f=0.47\%$; $t=30 \text{ Å}$ y $f=3.25\%$.

5.4.4 DISCUSION

Tras la caracterización de todas las muestras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ adaptadas y deformadas, hemos puesto claramente de manifiesto la ausencia de una red interfacial de dislocaciones perfectas de 60° siempre que existen inhomogeneidades de composición. Una vez discutidos los mecanismos de nucleación de dislocaciones en el caso de capas homogéneas (apartado 5.2.3), pasaremos pues, a interpretar la relajación de las deformaciones en aquellas capas que presentan modulación de composición.

Glas et al.⁵⁴ consideró una capa de parámetro de malla a modulado, con una amplitud de la modulación de ε_0 y una longitud de onda Λ , respondiendo a la siguiente ecuación para $0 < z < t$, siendo z la distancia a la interficie

$$a = a_0 (1 - \varepsilon_0 \cos \alpha x) \quad (5)$$

y calculó la energía de deformación elástica almacenada en dicha capa cuando ésta es epitaxiada sobre un sustrato de parámetro a_0 . Aplicando la teoría de elasticidad lineal, en una aproximación unidimensional, y considerando un sustrato no perturbado, interficie coherente, e independencia de ε con la coordenada y , determinó que la distribución de deformaciones en situación de equilibrio, tras la relajación de los esfuerzos en la superficie libre de la capa, es proporcional a ε_0 (por lo tanto deformación modulada de amplitud ε_0) y depende de la relación t/Λ , describiendo las deformaciones en las direcciones x - z , mediante la relación

$$\varepsilon_{ii}(x, z) = -\varepsilon_0(z) \cos \alpha x \quad (6)$$

En estas condiciones, la densidad de energía en el sistema resulta

$$W_{\text{mod}} = \frac{1}{2} \left[\frac{Y}{(1-\nu)} \right] \varepsilon_0^2 t \left[1 - (1+\nu) \frac{(1-e^{-\alpha t})^2}{\alpha t} \right] \quad (7)$$

siendo Y el módulo de Young del material, ν el coeficiente de Poisson y $\alpha = 2\pi/\Lambda$, cuya representación gráfica en función de αt , mostramos en la figura 5.26. La principal conclusión de este modelo^(*), es que dada una cierta amplitud de modulación ε_0 , para cada espesor t de capa existe una

* Otra conclusión, es que W_{mod} es siempre menor que la energía correspondiente a un material de parámetro de malla también modulado con una amplitud ε_0 , pero en ausencia de relajación de los esfuerzos en las superficies libres, energía que se obtendría en el límite $\alpha t \rightarrow 0$ y $\alpha t \rightarrow \infty$ de la expresión (7). La contribución de W_e a la entalpía de formación implica una reducción de la temperatura crítica de descomposición espinodal con respecto a la calculada por Cahn, Stringfellow y de Crémoux teniendo en cuenta el efecto estabilizador del sustrato, y por lo tanto supone una ampliación del dominio de inmiscibilidad con respecto al determinado por los anteriores autores.

valor de Λ que minimiza la energía elástica según la relación

$$\Delta_m(t) = 2\pi t / (\alpha t)_m \sim 4.85 t \quad (8)$$

es decir que las variaciones de Λ son directamente proporcionales al espesor de la capa. En principio, parece que nuestros resultados experimentales contradicen la anterior ecuación, dado que, como vimos en el capítulo IV, en capas débilmente comprimidas de InGaAs, Λ tiende hacia valores menores a medida que aumenta t .

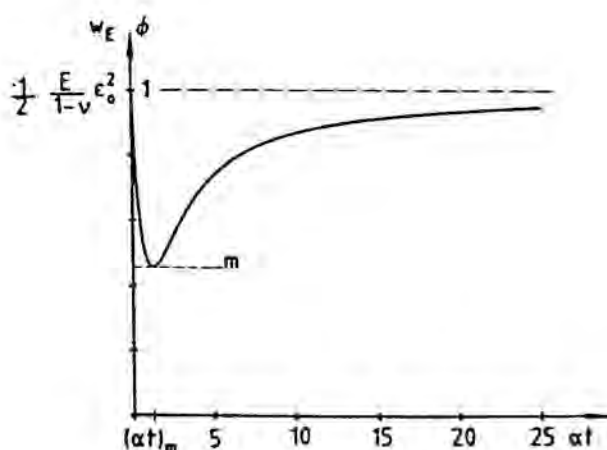


FIG. 5.26. Variación de energía elástica del sistema por unidad de volumen de la capa, en función de la longitud de onda Λ de la modulación.

Para solventar esta contradicción, en primer lugar, hemos de considerar que en nuestras capas existe una modulación de composición bidimensional en las direcciones $\langle 010 \rangle$, y por lo tanto una de las principales aproximaciones del modelo de Glas, ya no es válida. Por otro lado, debemos añadir a la expresión (7), el término de energía de deformación elástica inherente a la desadaptación intrínseca f entre la capa y el sustrato, cuya densidad superficial viene dada por la expresión

$$W_f = \frac{dE}{dS} = 2\mu \left(\frac{1-v}{1+v} \right) \epsilon^2 t \quad (9)$$

en donde la deformación remanente debe ser función de la propia modulación de composición $\epsilon(\Lambda)$, tal como sugiere la relación entre los valores de Λ y ϵ observada a partir de las mediciones de DCXRD. En consecuencia, deberíamos minimizar la suma $W_{\text{mod}}(\Lambda) + W_f(\Lambda)$ para determinar qué valor de Λ constituye la configuración de mínima energía del sistema.

Calculando los valores de $W_{\text{mod}}^{(*)}$ de nuestras muestras y las W_f que les correspondería si estuvieran uniformemente deformadas, intentaremos explicar el mecanismo de nucleación de los defectos bidimensionales en estas capas inhomogéneas. Para ello abordaremos la discusión a partir del análisis sobre las capas de InGaAs débilmente comprimidas descritas en el capítulo IV.

MUESTRA	W_{mod} (mJ/m ²)	W_f (mJ/m ²)
A	15.4	22.1
B	30.9	37.4
C	50.3	56.4

TABLA 5.5. Energías de deformación elástica W_f y de modulación de composición W_{mod} , para las capas de InGaAs ($x_{\text{In}}=0.543$) de espesor $t_A=0.29\mu\text{m}$, $t_B=0.49\mu\text{m}$, $t_C=0.74\mu\text{m}$.

Consideremos pues en primer lugar, el grupo de muestras de $\text{In}_{0.543}\text{Al}_{0.47}\text{As}$ y sus respectivos valores de Λ y t (tabla 4.1). Nos centraremos en las de espesor $t_A=0.29\mu\text{m}$, $t_B=0.49$ y $t_C=0.74\mu\text{m}$, que según la caracterización por DCXRD (Fig. 4.6) se sitúan al inicio de la relajación. Los resultados se sumarian en la tabla 5.5 (**), habiendo tomado $\varepsilon \approx f$ y valores de amplitud de la modulación de $\varepsilon_0=10^{-3}$. Un primer punto a destacar es, sin duda, que la modificación del valor de Λ implica un aumento de W_{mod} en orden a acomodar el incremento de energía elástica que le correspondería a una capa uniformemente deformada al aumentar su espesor de t_A a t_B . Así tenemos

$$15.5 \text{ mJ/m}^2 = W_{\text{mod}}^B - W_{\text{mod}}^A \approx W_f^B - W_f^A = 15.3 \text{ mJ/m}^2$$

$$19.4 \text{ mJ/m}^2 = W_{\text{mod}}^C - W_{\text{mod}}^B \approx W_f^C - W_f^B = 19 \text{ mJ/m}^2$$

Estas diferencias tan similares, emergen directamente de la comparación de las expresiones (7) y (9), en las cuales los términos dominantes son del mismo orden siempre que la amplitud de la modulación ε_0 y la deformación de la capa ε sean semejantes.

Pero, ¿qué ocurre si la desadaptación inicial es más elevada?. Para discutir este punto, volvamos ahora a la estructura AL744, con inhomogeneidades de composición. Habíamos determinado la formación de SF a un espesor de 50 Å. La energía de deformación elástica a este límite es de $W_f=29.2 \text{ mJ/m}^2$. A partir de este resultado destacamos:

* Aunque la expresión (7) de W_{mod} se basa en la epitaxia de un material modulado entorno al parámetro a_0 , sobre un sustrato de parámetro a_0 , la consideraremos válida en nuestro caso, ya que la desadaptación inicial no es muy elevada $f=0.08\%$.

** $Y_{\text{InAs}}=7.93 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ y $Y_{\text{GaAs}}=12.40 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$.

- * Dado que las capas presentaban inhomogeneidades de composición, éstas deben almacenar también una cierta energía. Para realizar una estimación de esta contribución, calcularemos la densidad volúmica de energía asociada a la modulación de composición de la muestra A, que resulta de $5.3 \times 10^7 \text{ mJ/m}^3$.

A una modulación como la esa muestra que estuviera extendida en los 50 Å de espesor de una capa de InGaAs de $x_{\text{In}}=0.63$, le correspondería un valor $W_{\text{mod}}=0.27 \text{ mJ/m}^2$. Entonces, vemos que para desadaptaciones iniciales grandes, el término W_f domina sobre W_{mod} . Podemos confirmar esta suposición calculando W_f para un espesor de $0.5 \mu\text{m}$ y W_{mod} al espesor real ($1 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m}$) de las capas deformadas de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ con modulación de composición (tabla 5.4) que resultan^(*):

$$\begin{aligned} y_{\text{In}}=0.55, t=0.5 \mu\text{m} & \quad W_f=260 \text{ mJ/m}^2 \\ y_{\text{In}}=0.589 t=0.5 \mu\text{m} & \quad W_f=1.5 \times 10^3 \text{ mJ/m}^2 \\ y_{\text{In}}=0.55, t=1 \mu\text{m} & \quad W_{\text{mod}}=78 \text{ mJ/m}^2 \quad (**) \\ y_{\text{In}}=0.589 t=2 \mu\text{m} & \quad W_{\text{mod}}=154 \text{ mJ/m}^2 \end{aligned}$$

Por lo tanto concluimos que, para el espécimen AL744, la energía en la capa a partir de la cual se inicia la relajación, es prácticamente igual a $W_f=29 \text{ mJ/m}^2$, despreciando el término asociado a las inhomogeneidades de composición.

- * Este valor es muy semejante a la energía asociada al fallo de apilamiento γ_{SF} ; recordamos que utilizamos $\gamma_{\text{SF}}=25 \text{ mJ/m}^2$ para determinar los espesores críticos en las capas de InGaAs de $x_{\text{In}}=0.60$ (apartado 5.2.3). Si además tenemos en cuenta que en la muestra AL744, el espesor crítico debe situarse realmente entre 20 Å (no relajación de la deformación a partir de los resultados de TEM) y 50 Å (formación de SF), la energía W_f debería ser algo menor, acercándonos todavía más al valor $\gamma_{\text{SF}}=25 \text{ mJ/m}^2$.

A partir de los anteriores resultados, sugerimos que la formación de los defectos bidimensionales tiene lugar cuando la energía superficial de la epicapa es igual a la densidad superficial de energía γ_{SF} asociada a este defecto, aproximadamente 29 mJ/m^2 y por lo tanto esta es la definición correcta de espesor crítico aparente t_{ca} determinado experimentalmente en el capítulo anterior. Aparentemente este cálculo de γ_{SF} no se corresponde con la energía $\gamma_{\text{SF}}=25 \text{ mJ/m}^2$, aunque si son valores muy próximos. En nuestra opinión, las discrepancias pueden provenir de los siguientes puntos:

* $\mu_{\text{AlAs}}=5.1 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$, $\nu_{\text{AlAs}}=0.274$, $\gamma_{\text{AlAs}}=16.5 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$.

** Hemos utilizado los valores de Δ de la tabla 5.4.

- Pequeñas variaciones de los valores de x_{In} (0.60 y 0.63 para $\gamma_{\text{SF}}=25$ mJ/m^2 y 30 mJ/m^2)
- Indeterminaciones en las medidas de Λ
- Hemos utilizado $\epsilon=f$, cuando para las muestras B y C, ya se había iniciado la relajación

Ahora bien, el valor $\gamma_{\text{SF}} \approx 25\text{-}30$ mJ/m^2 es compatible con los valores convencionales de γ_{SF} ⁵⁵, pero en general son mucho menores que las energías necesarias para la nucleación de las dislocaciones parciales ($\approx 10^4$ mJ/m^2). Concluir que en estas capas de InGaAs, los defectos observados no se han originado esencialmente como mecanismo de relajación de la deformación, sino que se trata de errores de empaquetamiento producidos durante el crecimiento, favorecidos por la presencia del campo de deformaciones asociado a la modulación de composición. A continuación describiremos este mecanismo.

- * En las primeras etapas de la epitaxia, tenemos una modulación de composición cuyo origen se debe a la existencia del dominio de inmiscibilidad (su origen se ha discutido en el capítulo IV). A medida que el espesor de la capa aumenta, la modulación de composición modifica el valor de la periodicidad para acomodar el exceso de energía.
- * Existe un límite de espesor al cual, la energía almacenada en la capa supera el valor de energía asociado a la formación de SF. A partir de entonces, resulta más favorable la nucleación de estos defectos, que la reducción progresiva de la longitud de onda de la modulación. Entonces las deformaciones superficiales asociadas a la modulación de composición modifican la incorporación de los átomos en el frente de crecimiento y provocan la aparición de fallos de apilamiento desapareciendo ya la modulación de composición (como hemos visto que ocurre en las capas de InGaAs de 2 μm). Esta hipótesis de formación durante el crecimiento es consistente con la aparición frecuente de los SF en forma piramidal (simultáneamente en dos o cuatro de los planos $\{111\}$).
- * Así, la caída de la deformación remanente en las capas de $\text{In}_{0.543}\text{Ga}_{0.457}\text{As}$ observada por DCXRD, podemos atribuirle esencialmente a las dislocaciones observadas por encima de la modulación de composición (podemos recordar por ejemplo la figura 4.4), mientras que la deformación residual, es debida a la existencia de la modulación de composición en las regiones inferiores de la epicapa.
- * Por el contrario, si la desadaptación inicial y el espesor de capa son suficientemente elevados, se podría superar la barrera de nucleación de dislocaciones parciales. Por ejemplo, para las capas de InAlAs se alcanzaban

valores de $W_i = 4.4 \times 10^3 \text{ mJ/cm}^2$. En estas condiciones, la nucleación de dislocaciones de 90° y 30° si tendr a lugar como mecanismo de relajación de los esfuerzos originándose así los fallos de apilamiento denominados tipo SS en la figura 5.17. Sin embargo, la presencia de las inhomogeneidades de composición aumentar a las barreras de fricción al desplazamiento de las parciales y evitar a la anulación de estos defectos, impidiendo así la formación de dislocaciones perfectas de 60° . Los defectos SI observados en estas capas de InAlAs, podrían provenir también de la modulación de composición inicial localizada en la interficie (recordamos que en las regiones superiores hemos asociado las inhomogeneidades de composición a los fenómenos de desorbci n y segregación de In a T_g altas).

5.4.5 CONCLUSIONES

Hemos analizado la morfología de capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ con inhomogeneidades de composición. Tras la caracterización de los defectos existentes en estas capas hemos concluido que en ningún caso, se ha producido la nucleación de una red interfacial de dislocaciones perfectas en la interficie capa-substrato.

Hemos mostrado que en las capas con modulación de composición, la relajación de los esfuerzos tiene lugar mediante modificaciones de la longitud de onda de la modulación hasta un espesor crítico aparente t_{ca} a partir del cual la energía asociada a la modulación se equipara a la de formación de defectos bidimensionales. Así, hemos clasificado estos defectos SF, en dos tipos; el primero, como defectos de crecimiento provocados por el campo irregular de esfuerzos asociado a las modulaciones de composición una vez superado t_{ca} ; el segundo como mecanismo de acomodación de la desadaptación entre capa y sustrato a medida que aumenta el espesor de la capa. La formación de dislocaciones perfectas se ve impedida por el incremento de las barreras de fricción debido a la existencia de las inhomogeneidades de composición.



5.5 CONCLUSIONES GENERALES

Como conclusión a este capítulo, presentamos a continuación un breve resumen de los resultados experimentales obtenidos para el crecimiento de capas desadaptadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$.

CRECIMIENTO HOMOGÉNEO

A) Modo de crecimiento bidimensional:

- * Relajación de la deformación mediante dislocaciones perfectas de 60° en la interficie, tanto para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ como para $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$, en mayor densidad a medida que aumenta el valor de la tensión inicial.
- * Hemos determinado el siguiente límite para el crecimiento pseudomórfico del InGaAs :

$$x_{\text{In}}=0.60, 20 \text{ nm} < t_c < 25 \text{ nm}$$

- * Hemos destacado una distinta naturaleza de los mecanismos de nucleación de dislocaciones en función del signo de la desadaptación inicial:

Compresión ($f > 0$): El orden de nucleación es el siguiente

- * nucleación de parciales de 90°
- * nucleación de dislocaciones 60°
- * nucleación de 30° seguidas de la reacción $30^\circ + 90^\circ \rightarrow 60^\circ$

Tensión ($f < 0$): Nuclean preferentemente dislocaciones de 60°

- * desadaptación débil: disociación $60^\circ \rightarrow 90^\circ + 30^\circ$; barreras de fricción importantes que impiden la recombinación inmediata de las parciales
- * desadaptación fuerte: no disociación

B) Transición a un modo de crecimiento 3D en el límite $6 \text{ \AA} < t_{2D-3D} < 12 \text{ \AA}$, por lo tanto la epitaxia de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ responde a un modo Stransky-Krastanov

- * Relajación de las deformaciones también mediante dislocaciones perfectas incluso habiendo superado el límite t_{2D-3D} .

- * Hemos determinado $24 \text{ \AA} < t_c < 30 \text{ \AA}$.
- * No hemos observado el límite t_{SF} propuesto por Yao et al.³⁷ en ningún caso.

CRECIMIENTO INHOMOGÉNEO

- * Las inhomogeneidades de composición no conducen a un modo de crecimiento tridimensional, por lo menos hasta valores $f=2.5\%$ y $t=100 \text{ nm}$, para el InGaAs, y para $f=0.45\%$ y $t=2 \text{ }\mu\text{m}$ para el InAlAs.
- * Si existe modulación de composición, la relajación de los esfuerzos tiene lugar mediante la reducción de la longitud de onda hasta que, para un espesor límite t_{ca} , la energía de la modulación supera a la asociada a los fallos de apilamiento. Para el InGaAs hemos podido determinar $t_{ca} \approx 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ para $f=0.08\%$. A partir de entonces, resulta más favorable la formación de defectos bidimensionales que la modificación progresiva del periodo de la modulación y entonces la modulación de composición se extingue.

Finalmente, las estimaciones numéricas nos han conducido a un valor de energía para el fallo de apilamiento en el InGaAs con desadaptación sobre el InP en el entorno del 60%, de $\gamma_{SF} \approx 30 \text{ mJ/m}^2$.

- * En capas con inhomogeneidades de composición y desadaptaciones relativamente elevadas, la relajación tienen lugar mediante la nucleación de dislocaciones parciales que no pueden recombinarse para formar dislocaciones perfectas debido a las barreras de fricción incrementadas por dichas inhomogeneidades de composición.

REFERENCIAS

- [1] E.P. Kvam, D.J. Eaglesham, D.M. Maher, C.J. Humphreys, J.C. Bean, G.S. Green y B.K. Tanner. "The nucleation and propagation of misfit dislocations near the critical thickness in Ge-Si strained epilayers". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **104**, 623 (1988).
- [2] D.J. Eaglesham, E.P. Kvam, D.M. Maher, C.J. Humphreys y J.C. Bean. "Dislocation nucleation near the critical thickness in GeSi/Si strained layers". *Philos. Mag.* **A59**, 1059 (1989).
- [3] K. Rajan y M. Denhoff. "Misfit dislocation structure at a Si/Si_xGe_{1-x} strained-layer interface". *J. Appl. Phys.* **62**, 1710 (1987).
- [4] C. Choi, N. Otsuka, G. Munns, R. Houdre, H. Morkoç, S.L. Zhang, D. Levi y M.V. Klein. "Effect of *in situ* and *ex situ* annealing on dislocations in GaAs on Si substrates". *Appl. Phys. Lett.* **50**, 992 (1987).

- [5] H.L. Tsai y Y.C. Kao. "Generation and propagation of threading dislocations in GaAs grown on Si". *J. Appl. Phys.* **67**, 2862 (1990).
- [6] A. Vilà, A. Cornet, A. Herms, J.R. Morante, Y. González, L. González y F. Briones. "Dislocations in GaAs grown by ALMBE on (001)Si". *Mat. Lett.* **11**, 155 (1991).
- [7] K. Rajan, R. Devine, W.T. Moore y P. Maigné. "Dislocation structure in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ strained-layer superlattices". *J. Appl. Phys.* **62**, 1713 (1987).
- [8] K.R. Breen, P.N. Uppal y J.S. Ahearn. "Interface dislocation structures in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ mismatched epitaxy". *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 758 (1989).
- [9] E.A. Fitzgerald, D.G. Ast, P.D. Kirchner, G.D. Pettit y J.M. Woodall. "Structure and recombination in $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ heterostructures". *J. Appl. Phys.* **63**, 693 (1988).
- [10] L. Lazzarini, L. Nasi, C.E. Norman, G. Salviati y S. Bertoni. "Dislocation in medium to highly mismatched III-V epitaxial heterostructures". *J. Cryst. Growth* **126**, 133 (1993).
- [11] F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, A. Georgakilas, G. Halkias. "Structural characterization by TEM of strained $\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$ quantum well structures". *Proc. of XVIth SOTAPOCS* (1992).
- [12] B.R. Bennet y J.A. del Alamo. "High quality InGaAs/InP and InAlAs/InP heterostructures beyond the Matthews-Blakeslee critical layer thickness". *Proc. of the 4th Int. Conf. on InP and Rel. Mat.*, 650 (1992).
- [13] F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, S. Clark y R.H. Williams. "TEM assessment of different mechanisms contributing to stress relaxation in strained $\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$ systems". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **263**, 467 (1992).
- [14] P. Roura, J. Bosch, J.R. Morante. "Composition modulation and inhomogeneous strain field in InGaAs/InP strained layers". *Phys. Rev.* **B46**, 10453 (1992).
- [15] R.H. Dixon y P.J. Goodhew. "On the origin of misfit dislocations in $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ strained layers". *J. Appl. Phys.* **68**, 3163 (1990).
- [16] B.R. Bennet, J.A. del Alamo, F. Peiró y A. Cornet. "Origin of optical anisotropy in strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ and $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}/\text{InP}$ heterostructures". *Proc. of Electron. Mat. Conf.* (1993).
- [17] R. Hull, J.C. Bean, J.M. Bonar y L. Peticolas. "Strain relaxation mechanisms in lattice mismatched epitaxy". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **198**, 459 (1990).
- [18] L.B. Freund. "Dislocation mechanisms of relaxation in strained epitaxial films". *Mat. Res. Soc. Bulletin*, pp. 52-60, Julio (1992).
- [19] R. Hull y J.C. Bean. "Misfit dislocations in lattice-mismatched epitaxial films". *Crit. Rev. Sol. Sta. and Mat. Sci.* **17**, 507 (1992).
- [20] I.J. Fritz, P.L. Gourley y L.R. Dawson. "Role of experimental resolution in measurements of critical layer thickness for strained-layer epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1080 (1987).
- [21] J.F. Klem, W.S. Fu, P.L. Gourley, E.D. Jones, T.M. Brennan y J.A. Lott. "Role of substrate threading dislocation density in relaxation of highly strained $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ quantum well structures". *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1351 (1990).
- [22] S.V. Kamat y J.P. Hirth. "Dislocation injection in strained multilayer structures". *J. Appl. Phys.* **67**, 6844 (1990).

- [23] S.A. Dregia y J.P. Hirth. "A rebound mechanism for Lomer dislocation formation in strained layer structures". *J. Appl. Phys.* **69**, 2169 (1991).
- [24] W. Hagen y H. Strunk. "A new type of source generating misfit dislocations". *Appl. Phys.* **17**, 85 (1978).
- [25] C. Herbeaux, J. Di Persio y A. Lefebvre. "Misfit dislocations in $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}/\text{GaAs}$ strained-layer superlattices". *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1004 (1989).
- [26] R. Beanland. "Multiplication of misfit dislocations in epitaxial layers". *J. Appl. Phys.* **72**, 4031 (1992).
- [27] D.J. Eaglesham, D.M. Maher, E.P. Kvam, J.C. Bean y C.J. Humphreys. "New source of dislocations in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ (100) strained epitaxial layers". *Phys. Rev. Lett.* **62**, 187 (1989).
- [28] C.J. Humphreys, D.M. Maher, D.J. Eaglesham y I.G. Salisbury. "The nucleation and propagation of misfit dislocations in the GeSi/Si system". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 241 (1989).
- [29] P.M.J. Marée, J.C. Barbour, J.F. van der Veen, K.L. Kavanagh, C.W.T. Bulle-Lieuwma y M.P.A. Viegars. "Generation of misfit dislocations in semiconductors". *J. Appl. Phys.* **62**, 4413 (1987).
- [30] H.P. Lee, X. Liu, K. Malloy, S. Wang, T. George, E. Weber, Z.L. Weber. "Structural characterizations of initial nucleation of GaAs on Si grown by modulated molecular beam epitaxy". *J. Electr. Mat.* **20**, 179 (1991).
- [31] R. Hull, J.C. Bean, L.J. Peticolas, D. Bahnck, B.E. Weir y L.C. Feldman. "Quantitative analysis of strain relaxation in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ (110) heterostructures and an accurate determination of stacking fault energy in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloys". *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2802 (1992).
- [32] S.D. Kim y J.S. Harris Jr.. "Stacking fault stability in GaAs/Si hetero-epitaxial growth". *J. Cryst. Growth* **123**, 439 (1992).
- [33] X. Zhang, D.W. Pashley, J.H. Neave, J. Zhang y B.A. Joyce. "A transmission electron microscopy (TEM) study of a wedge-shaped InAs epitaxial layer on GaAs (001) grown by molecular beam epitaxy". *J. Cryst. Growth* **121**, 381 (1992).
- [34] J. Narayan y S. Sharan. "Mechanism of formation of 60° and 90° misfit dislocations in semiconductor heterostructures". *Mat. Sci. Eng.* **B10**, 261 (1991).
- [35] R.E. Mallard, P.R. Wilshaw, N.J. Mason, P.J. Walker y G.R. Booker. "Lattice relaxation of strained GaSb/GaAs epitaxial layers grown by MOCVD". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 331 (1989).
- [36] A. Salokatve y M. Hovinen. "The effects of strain on morphology and structural properties of InGaAs/InP(001) grown by molecular beam epitaxy". *J. Appl. Phys.* **67**, 3378 (1990).
- [37] J.Y. Yao, T.G. Andersson y G.L. Dunlop. "The interfacial morphology of strained epitaxial $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ". *J. Appl. Phys.* **69**, 2224 (1991).
- [38] F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, S.A. Clark y R.H. Williams. "Morphological characterization of InAlAs/InAs and InAlAs/InGaAs multiple-quantum-well structures grown on InP substrates". *Mat. Lett.* **15**, 363 (1993).
- [39] J.W. Eddington. "*Interpretation of Transmission Electron Micrographs*". Philips Technical Library (1975).
- [40] Z. Sobiesierski, S.A. Clark, R.H. Williams, A. Tabata, T. Benyattou, G. Guillot, M. Gendry, G. Hollinger y P. Viktorovitch. "Observation of photoluminescence from InAs surface quantum wells grown on InP(100) by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1863 (1991).

- [41] F.J. Grunthaner, M.Y. Yen, R. Fernandez, T.C. Lee, A. Madhukar y B.F. Lewis. "Molecular beam epitaxial growth and transmission electron microscopy studies of thin GaAs/InAs (100) multiple quantum well structures". *Appl. Phys. Lett.* **46**, 983 (1985).
- [42] J.L. de Miguel, M.H. Meynadier, M.C. Tamargo, R.E. Nahory y D.M. Hwang. "Molecular-beam epitaxial growth and characterization of pseudomorphic InAs/In_{0.52}Al_{0.48}As quantum wells". *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 617 (1988).
- [43] J.Y. Yao, T.G. Andersson y G.L. Dunlop. "Structure of lattice-strained In_xGa_{1-x}As/GaAs layers studied by transmission electron microscopy". *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1420 (1988).
- [44] M. Gendry, V. Drouot, C. Santinelli y G. Hollinger. "Critical thicknesses of highly strained InGaAs layers grown on InP by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2249 (1992).
- [45] M. Hopkinson, J.P.R. David, P.A. Claxton y P. Kightley. "Growth of strained InAs/InP quantum wells by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **60**, 841 (1992).
- [46] F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, S. Clark y R.H. Williams. "TEM studies of alloy clustering in InAlAs strained layers". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **240**, 111 (1992).
- [47] F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, S. Clark y R.H. Williams. "TEM studies of alloy clustering in InAlAs epitaxial layers". *I Coloquio Franco-Ibérico de Microscopía Electrónica* **1**, 352, Ed. Univ. Barcelona (1991).
- [48] F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, S. Clark y R.H. Williams. "Alloy inhomogeneities in InAlAs strained layers grown by molecular-beam epitaxy". *J. Appl. Phys.* **71**, 2470 (1992).
- [49] S. Mendelson. "Stacking fault nucleation in epitaxial silicon on variously oriented silicon substrates". *J. Appl. Phys.* **35**, 1570 (1965).
- [50] F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, A. Georgakilas y A. Christou. "TEM analysis of two quasiperiodic contrast modulations present on InAlAs layers grown on InP". *Prooc. of Electron. Mat. Conf.* (1993).
- [51] J.P. Praseuth, L. Goldstein, P. Henoc, J. Primot, y G. Danan. "Investigation of crystalline and optical properties of Al_{0.48}In_{0.52}As grown by molecular beam epitaxy". *J. Appl. Phys.* **61**, 215 (1987).
- [52] N. Chand, E.A. Fitzgerald y M. Geva. "Wavelength control and residual oxygen in AlGaAs/InGaAs strained quantum-well heterostructures grown by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2893 (1992).
- [53] O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, R. Bierwolf y M. Hohenstein. "Effect of In segregation on the structural and optical properties of ultrathin InAs films in GaAs". *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2814 (1992).
- [54] F. Glas. "Elastic state and thermodynamical properties of inhomogeneous epitaxial layers: Application to immiscible III-V Alloys". *J. Appl. Phys.* **62**, 3201 (1987).
- [55] R. Hull, A. Fischer-Colbie. "Nucleation of GaAs on Si: experimental evidence for a three-dimensional critical transition". *Appl. Phys. Lett.* **50**, 851 (1985).

CAPÍTULO VI

APLICACIÓN A POZOS CUÁNTICOS SIMPLES, MÚLTIPLES Y DISPOSITIVOS HEMT

6.1 INTRODUCCIÓN

Tras el análisis del crecimiento de monocapas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ sobre InP , pasaremos ahora al campo de las heteroestructuras formadas por las combinaciones de estos materiales. Las posibilidades de diseño de dispositivos funcionales son casi infinitas, y por lo tanto, en esta breve introducción, nos limitaremos a mostrar algunos ejemplos, que ilustran la problemática principal que conlleva el crecimiento de estas heterouniones.

En aplicaciones optoelectrónicas, las combinaciones $\text{In}_y(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{As}$ permiten mantener la adaptación sobre el sustrato de InP , a la vez que cubren un rango de longitudes de onda desde la correspondiente a $\text{In}_{0.53}\text{As}_{0.47}\text{As}$ (0.76 eV, 1.63 μm) hasta la del $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ (1.45 eV, 0.855 μm)¹. Los compuestos $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ sobre InP , son especialmente indicados para la fabricación de fibras ópticas en comunicaciones, gracias a sus especiales propiedades de electro-absorción y avalancha, utilizándose los diodos laser como emisores^{2,3}, y los fotodiodos PIN de multicapas de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ como detectores⁴. En electrónica de alta frecuencia, se han alcanzado regímenes

de frecuencia de oscilación de 405 GHz para los dispositivos HEMT de portadores de alta movilidad de $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{As}$ y $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ ⁵, con una frecuencia de corte de 186 GHz, y transistores bipolares HBT con frecuencia de corte a 165 GHz⁶. Finalmente, el desarrollo de técnicas de ataque químico selectivo y de las litografías por haz de electrones, están abriendo el camino hacia el confinamiento bidimensional de los portadores en canales estrechos enterrados ^{7,8}.

La variación de la fracción molar de In amplía el diseño de las heterouniones y permite además modificar las movilidades de los portadores y controlar los procesos de emisión y captura⁹. Por otro lado, el uso de capas tampón previas a la configuración de los dispositivos¹⁰ y la desorientación del sustrato respecto de las direcciones cristalográficas¹¹ han mejorado notablemente los valores de movilidad. Aunque Hybertsen et al.¹² destacan que el band offset de valencia de una heterounión, es independiente de las variaciones de composición en la interficie, otros autores han demostrado que el comportamiento general del dispositivo depende de la abrupticidad química de estas interfaces, puesto que juegan un papel esencial en el confinamiento de los portadores y en las características del transporte eléctrico. Por ejemplo, una interdifusión de elementos V en la interficie, modifica enormemente los perfiles de confinamiento creando incluso pozos cuánticos secundarios¹³.

Este último capítulo constituye una breve transición desde la caracterización de estructuras sencillas de pozos cuánticos hasta la configuración final de un dispositivo HEMT, diseñado en función de los resultados experimentales recogidos en la presente memoria.

6.2 POZOS CUÁNTICOS SIMPLES DE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ SOBRE CAPAS TAMPÓN DE $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$

6.2.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS ESTRUCTURAS SQW

Una vez optimizado el proceso de crecimiento de la capa tampón de InAlAs , asegurando su crecimiento bidimensional y sin inhomogeneidades de composición, se han obtenido heteroestructuras de pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de composición y anchura de pozo L_w variables. El objetivo de este análisis es determinar en lo posible los valores límite de x_{In} y L_w para la relajación de los esfuerzos.

Los pozos cuánticos simples examinados están constituidos por una capa tampón de $1\ \mu\text{m}$ de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ crecida sobre el sustrato de InP-n^+ , una capa delgada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (de espesor L_w) y una capa de $0.35\ \mu\text{m}$ de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ de barrera y protección. Finalmente se epitaxió una última capa de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ (de $7\ \text{nm}$ de espesor para las cuatro primeras muestras de la tabla 6.1 y de $10\ \text{nm}$ para las tres últimas), para proteger el InAlAs de una posible oxidación. Esta configuración corresponde a la de la figura 6.1. Los valores de L_w y x_{In} de los SQW se recogen en la tabla 6.1.

SQW	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	x_{In} (%)	L_w (nm)
MBE 690	500	0.53	5
MBE 689	500	0.53	25
MBE 692	500	0.60	5
MBE 687	500	0.60	25
MBE 801	530	0.53	5
MBE 795	530	0.53	25
MBE 797	530	0.60	5

TABLA 6.1. Temperatura de crecimiento T_g de la capa tampón de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, y fracción molar de In y anchura L_w de las capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, de las heteroestructuras SQW examinadas.

6.2.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL MEDIANTE TEM

Todas las estructuras se han caracterizado en sección transversal para determinar la veracidad de los valores nominales de L_w . En segundo lugar, la observación en sección planar, nos ha permitido estudiar la interficie entre el pozo de InGaAs y la capa tampón de InAlAs, y observar la presencia o no de dislocaciones perfectas. Ninguno de los SQW (excepto la muestra MBE 687), presentaba evidencia alguna de relajación de las tensiones de desadaptación. Sólo se observó una baja densidad residual de defectos de apilamiento y dislocaciones filiformes (Fig. 6.2), nucleadas bien en la interficie InAlAs/InP, bien en la interficie InGaAs/InAlAs. Estos defectos han sido caracterizados como defectos nativos de crecimiento, debido a irregularidades en las interfaces o contaminación durante el proceso de MBE, pero en absoluto a fenómenos de relajación. En consecuencia, podemos considerar que el crecimiento se ha producido de forma pseudomórfica hasta los valores $x_{In}=0.60$ y $t=5$ nm.

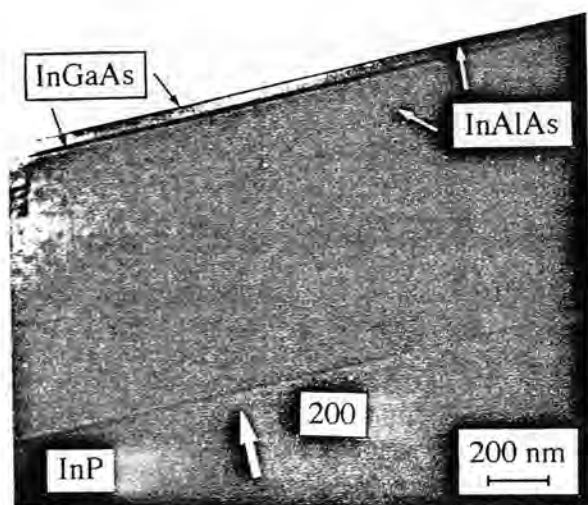


FIG. 6.1. Imágen en sección transversal [011] de un pozo cuántico simple (SQW) de $In_xGa_{1-x}As$ sobre la capa tampón de InAlAs. Se ha utilizado la reflexión $g=200$, dado que los distintos factores de difusión f_{Ga} y f_{Al} , inducen una máxima diferencia entre los factores de estructura F_{200}^{InGaAs} y F_{200}^{InAlAs} , y por lo tanto un máximo contraste entre los dos materiales.

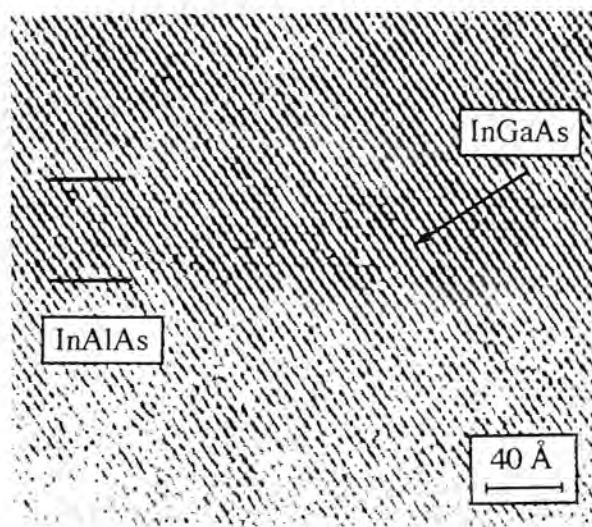


FIG. 6.1b. Imagen en alta resolución de un pozo cuántico de InGaAs entre las barreras de $In_{0.52}Al_{0.48}As$.

Por último, se han observado los SQW en microscopía electrónica de alta resolución, con el objetivo de analizar la rugosidad de la interficie, parámetro que puede modificar sensiblemente el comportamiento eléctrico del dispositivo. En la figura 6.3, se muestra una imagen de alta resolución correspondiente a la estructura MBE 687. En ella podemos apreciar la calidad de las interfaces superior e inferior del InGaAs, incluso en para las capas ya relajadas. La ausencia de dislocaciones en esta micrografía (recordamos que existían dislocaciones de 60° entre la capa tampón de InAlAs y la de InGaAs), se debe exclusivamente a la reducida extensión que se examina en HRTEM.

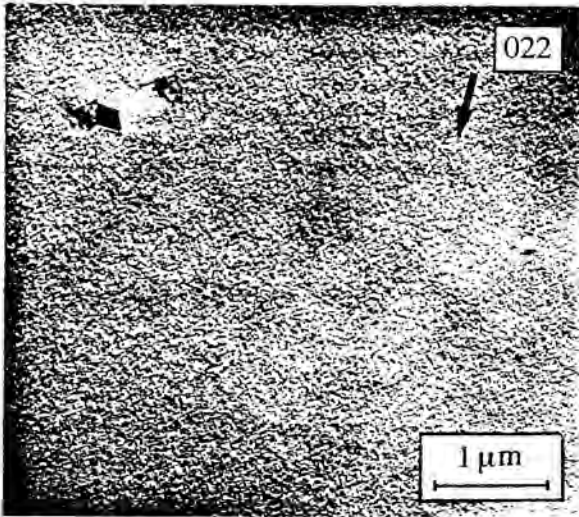
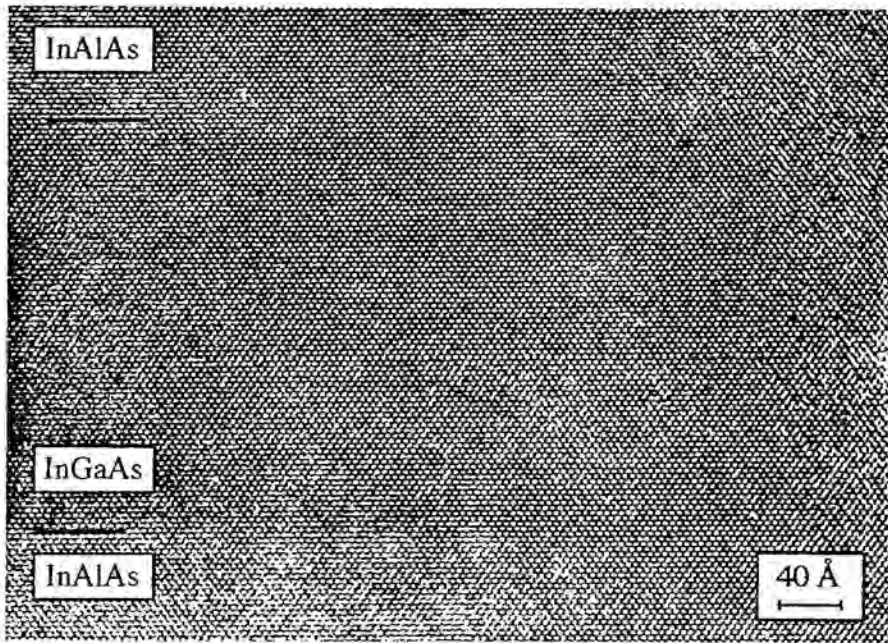


FIG. 6.2. Visión planar (100) de la muestra MBE 690. Sólo se observa una densidad residual muy baja de dislocaciones filiformes y defectos de apilamiento, que no están asociados a fenómenos de relajación de los esfuerzos de la deformación.

FIG. 6.3. Imagen de alta resolución de la estructura MBE 687, en la que podemos observar unas interfaces de alta calidad.



6.2.3 DISCONTINUIDAD DE LA BANDA DE CONDUCCIÓN DE LA HETEROUNIÓN SQW

Para el análisis del comportamiento optoelectrónico de estos pozos cuánticos se realizaron diodos Schottky sobre las estructuras SQW. Para ello se eliminó en primer lugar la última capa de protección de InGaAs. Mediante técnicas de fotolitografía se depositaron 10nm de Ti sobre una distribución de círculos de 500 μm de diámetro. Una segunda máscara de círculos concéntricos a los anteriores, de 100 μm , permitió depositar 40 nm Ti y 0.1 μm de Au. Así la corona circular de Ti constituye un contacto Schottky que asegura la fototransmitancia para llevar a cabo la caracterización óptica,

mientras que los círculos internos de oro permiten la polarización eléctrica del SQW. Finalmente, mediante una metalización de AuGe/Ni/Au se configuró un contacto óhmico en el sustrato de InP n^+ .

López-Villegas et al.¹⁴ han realizado los cálculos analíticos para la determinación de la conductancia y capacitancia en función del voltaje de polarización y de la frecuencia. El ajuste de las curvas experimentales de la admitancia de los pozos cuánticos simples de $x=0.53$ y $x=0.60$, de 5 nm de espesor, ha permitido determinar las discontinuidades de la banda de conducción ("offset") de $\Delta E_c=0.47$ eV y $\Delta_c=0.52$ eV para las composiciones $x=0.53$ y $x=0.60$ respectivamente. Los coeficientes de captura por el contrario, no dependen de la composición de las capas, y se sitúan en el entorno de 3×10^7 - 7×10^7 cm³/s para $x=0.53$ y 3×10^7 - 13×10^7 cm³/s para $x=0.60$, para la primera subbanda del pozo. Estos resultados, son muy semejantes a otros recogidos en la literatura¹².

6.3 POZOS CUÁNTICOS MÚLTIPLES DE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$

6.3.1 CARACTERÍSTICAS NOMINALES DE LAS HETEROESTRUCTURAS MQW

Los pozos cuánticos múltiples fueron epitaxiados sobre $1\ \mu\text{m}$ de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ crecido a 530°C sobre un sustrato de $\text{InP } n^+$, previamente sometido a un tratamiento térmico a $T_h=530^\circ\text{C}$. La heteroestructura consiste en un total de 25 periodos constituidos por una capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (valores de L_w y x_{In} resumidos en la tabla 6.2) y una barrera de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ de $20\ \text{nm}$ dopada con $N_D=2.5\times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$. Estas capas fueron epitaxiadas a 500°C , considerando esta T_g como el valor óptimo para el crecimiento del InGaAs , y que, dado el espesor relativamente bajo de las barreras de InAlAs , la calidad de las interfaces no se vería afectada por el crecimiento a una temperatura menor que el valor óptimo para el InAlAs . Finalmente se creció $0.2\ \mu\text{m}$ de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ con la misma concentración de dopante, y $10\ \text{nm}$ de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ de protección. La figura 6.4 presenta la disposición de los pozos cuánticos en condición BF con $g=200$.

MQW	$T_g\ (^{\circ}\text{C})$	$x_{\text{In}}\ (\%)$	$L_w\ (\text{nm})$
MBE 775	530	0.53	5
MBE 774	530	0.60	4.4
MBE 776	530	0.60	5

TABLA 6.2. Características de las heteroestructuras MQW analizadas.

6.3.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL MEDIANTE TEM

a) Observación en sección planar (100)

Tras el proceso de preparación mecánica, las muestras fueron sometidas durante unos minutos a un bombardeo con Ar^+ por la cara activa para eliminar las capas de protección de InAlAs y InGaAs . Finalmente se adelgazó la lámina completamente por el costado del InP , hasta visualizar la región correspondiente a la heteroestructura de pozos cuánticos. La imagen típica de esta zona en condición de dos haces con las reflexiones $g=022$ y $g=02\bar{2}$, se presenta en la figura 6.5a. En ella aparecen unos círculos, concéntricos a la perforación central causada por el ataque iónico, con un contraste claro y oscuro, que se invierte para las reflexiones g y $-g$, y que en principio parece corresponder a los pozos de InGaAs . Esta estructura no se observó en MQW775.

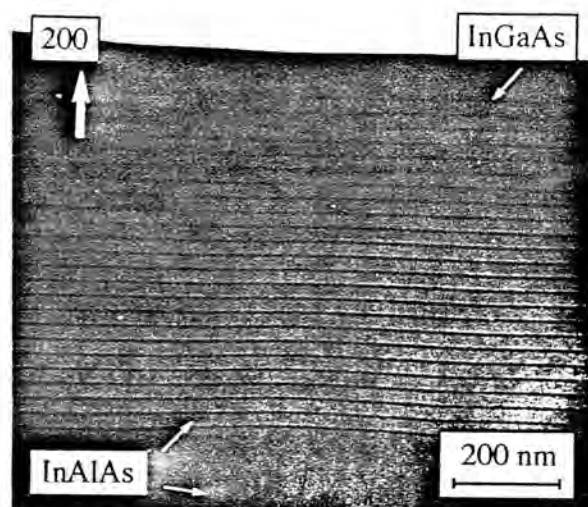


FIG. 6.4. Multiestructura de $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ MBE 774. La ondulación de los pozos cuánticos es un artefacto de preparación de la lámina delgada para TEM.

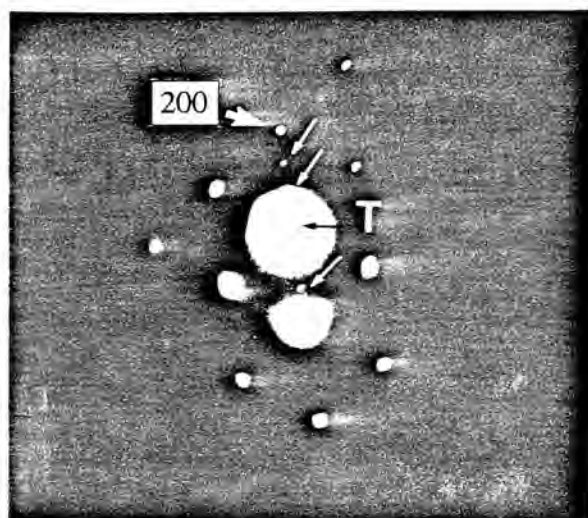


FIG. 6.4b. Diagrama de difracción en el eje de zona [011]. Las reflexiones satélite en la dirección [100] corresponden a la periodicidad de las multicapas.

En efecto, una multiestructura macroscópica como la de estas muestras, sometida a un pulido plano inclinado con respecto a la superficie de crecimiento, revelaría la presencia de las distintas capas, con mayor o menor anchura según el ángulo de pulido. Si recordamos que el bombardeo iónico se realiza a un ángulo de 15° respecto el plano (100) y con movimiento rotatorio, podríamos pensar que los círculos observados corresponden a las proyecciones de las capas de InGaAs tras la concavidad producida por el adelgazamiento iónico.

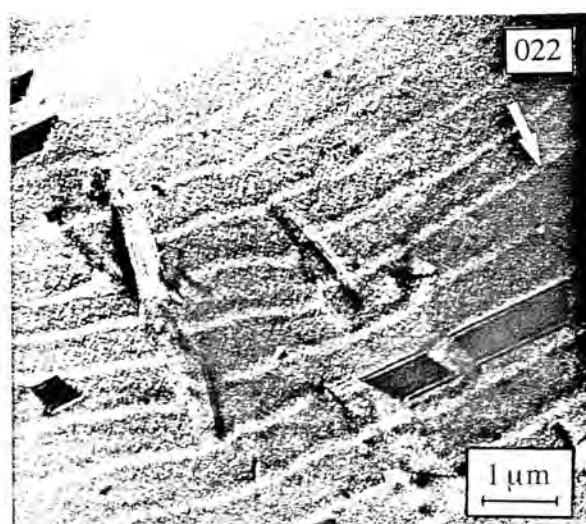


FIG. 6.5a. Imagen en sección planar (100) de la estructura MBE 774. Las bandas concéntricas de contraste claro parecen corresponder a las proyecciones de los pozos de InGaAs.

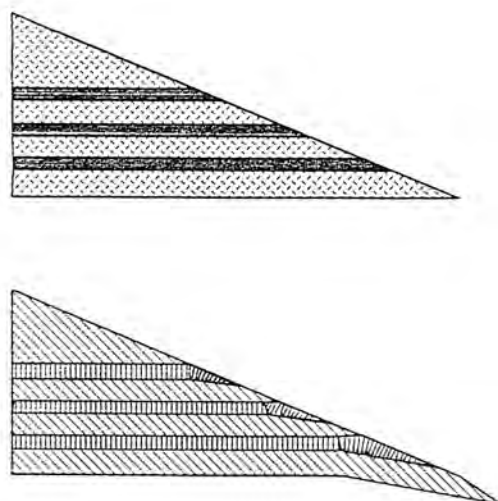


FIG. 6.5b. El contraste se debe a la curvatura de los pozos en el extremo de la lámina fina de TEM, como consecuencia de la relajación de los esfuerzos de deformación.

Sin embargo, si durante la observación giramos el espécimen desviándolo de la posición en que $g=022$ presenta máxima excitación, estos círculos se van desplazando a medida que aumenta la desorientación. Goodhew et al.¹⁵ observaron un contraste semejante en MQW de $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}$ entre barreras de GaAs ($f=1.4\%$), en las que la contribución de los factores de estructura (variación de la distancia de extinción entre InGaAs y GaAs) provocados por la fracción molar de In, de tan sólo 20%, no sería suficiente para provocar el contraste de la imagen 6.5. Este autor, sugiere que dicho contraste es debido a una curvatura local de las capas que emergen en la concavidad de la perforación (variaciones locales de la desviación respecto de la posición de Bragg), como consecuencia de la relajación de los esfuerzos de la deformación (Fig. 6.5b), razonamiento que podemos atribuir también a nuestras muestras, en las que existía una desadaptación inicial de $f=0.47\%$.

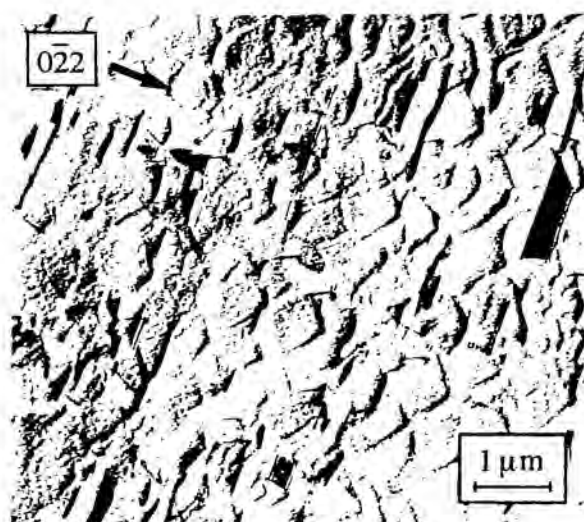


FIG. 6.6. Inhomogeneidades cuasiperiódicas de contraste en las direcciones $\langle 010 \rangle$, en la capa tampón de InAlAs de las estructuras MQW.

En segundo lugar, hemos observado una densidad alta de dislocaciones filiformes y fallos de apilamiento en las tres estructuras MQW, alcanzando valores de 10^8 y 10^7 cm^{-2} respectivamente, incluso para la muestra MBE 775 cuyas capas de InGaAs no están deformadas ($x=0.53$). Con el objetivo de determinar el origen de estos defectos, hemos realizado un ataque selectivo hasta localizar la capa tampón de InAlAs. La figura 6.6 corresponde a dicha región y en ella vemos nuevamente la estructura cuadriculada típica de las capas de InAlAs crecidas a $T_g > 550^\circ\text{C}$, es decir, las irregularidades quasiperiódicas de contraste en las direcciones $\langle 010 \rangle$.

b) Observación en sección transversal

Como ya habíamos comentado, la observación en XTEM con excitación máxima para la reflexión 200, nos permite observar los pozos de InGaAs con la mejor definición (Fig. 6.4a). En el diagrama de difracción correspondiente (Fig. 6.4b), podemos distinguir las reflexiones satélite en la dirección (100) correspondientes a la periodicidad de las multicapas. Utilizando las reflexiones $\langle 111 \rangle$, perdemos mucho contraste en la heteroestructura, pero lo ganamos en la visualización de los defectos. Así, observamos que éstos provienen mayoritariamente de la capa tampón de InAlAs, existiendo centros de nucleación en la interficie entre el InAlAs y el InP, muy semejantes a los descritos en el capítulo III (Fig. 6.7a). Además, algunas dislocaciones se originan en las barreras de InAlAs, por lo tanto deducimos que el crecimiento a una temperatura menor que la óptima sí afecta sensiblemente a la calidad final del dispositivo, en contra de la suposición realizada antes de la epitaxia de estas estructuras. Consecuentemente, cada material deberá ser crecido a su óptima T_g , aunque ello implique mayor lentitud del proceso de MBE.

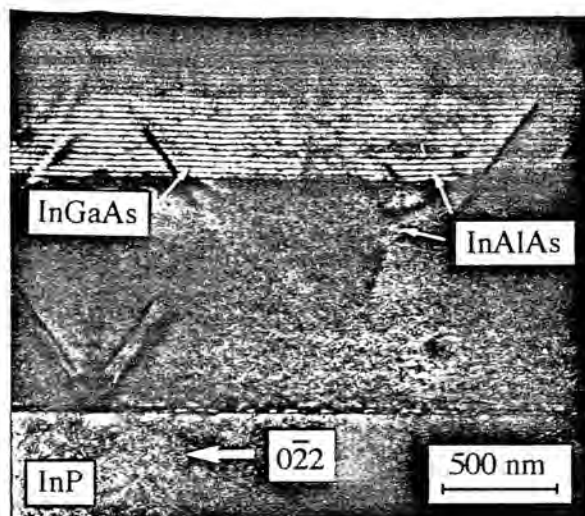


FIG. 6.7a. Sección transversal [011] de la muestra MBE 774. Las multicapas de InGaAs están menos contrastadas pero se visualizan mejor los defectos, que provienen de la capa de InAlAs habiéndose originado en la interficie.

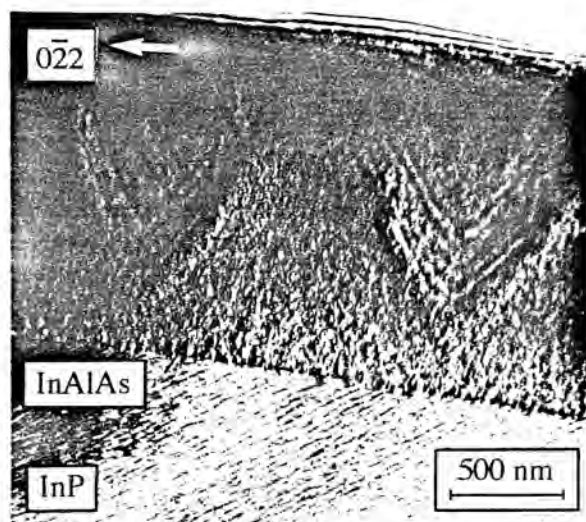


FIG. 6.7b. Utilizando la reflexión $g = \langle 022 \rangle$ aparece el mismo contraste asociado a la estructura cuadriculada de las secciones planares, que ya habíamos descrito en las capas de InAlAs crecidas a $T_g > 550^\circ\text{C}$ del capítulo III (Fig. 3.26).

Si además se utilizan las reflexiones $\langle 022 \rangle$, obtenemos imágenes como la figura 6.7b, en las que resulta evidente la aparición de unas franjas claro-oscuras que, según discutimos en el capítulo III (Fig. 3.26), están asociadas a los cuadrados vistos en proyección (100), y se deben a inhomogeneidades de composición. Un hecho importante a destacar, es que estas irregularidades, se extienden exclusivamente por la capa de InAlAs, desapareciendo de forma brusca al alcanzar las multicapas. En nuestra opinión, estos resultados sugieren que el crecimiento de la capa tampón no se llevó a cabo realmente a la temperatura nominal de 530°C , sino a un valor de T_g más alto, que provocó toda la fenomenología implicada en el crecimiento de InAlAs a alta temperatura. Al cambiar el régimen de crecimiento para iniciar la epitaxia de los pozos de InGaAs, se redujo la temperatura del sustrato, nominalmente a 500°C . Es posible que tampoco éste haya sido el valor real para el crecimiento de la estructura, sino consecuentemente también algo superior. En cualquier caso, la interrupción de la propagación de las inhomogeneidades más allá de la capa tampón, indica que no se ha superado el límite $T_g = 550^\circ\text{C}$.

6.4 TRANSISTORES DE ALTA MOVILIDAD DE PORTADORES DE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$

6.4.1 ESPECIFICACIONES DE LOS DISPOSITIVOS HEMT

Los dispositivos HEMT basados en combinaciones $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$, son muy similares a las estructuras SQW, excepto por el dopaje de las capas superiores de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ y $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$. La configuración más general de estos dispositivos se muestra en la figura 6.8. Un transistor HEMT, es esencialmente un MOSFET en el que se ha sustituido la capa de óxido por un material semiconductor de gap amplio, en este caso, el InAlAs . Las capas 1, 2, 3 y 4 constituyen la principal heterounión, es decir, el pozo de potencial en el cual se verán confinados los electrones. Los átomos donadores de la capa 4 de InAlAs , quedan ionizados, y los portadores se acumulan en la interficie 2-3. El papel fundamental de la capa 3 es pues, establecer una separación efectiva entre donadores y portadores aumentando la movilidad de estos últimos y reduciendo las probabilidades de recombinación. La capa 5, no es más que una barrera de potencial para evitar el transporte de carga entre la capa 4 y la 6, esta última, de InGaAs dopado, para disminuir la resistencia efectiva en los contactos de puerta, drenador y fuente.

6	100 Å	$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	$N_D = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
5	100 Å	$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	n.d
4	200 Å	$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	$N_D = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
3	40 Å	$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	n.d
2	L_w	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	$N_D = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
1	1 μm	$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	n.d
0		InP	n_S

FIG. 6.8. Esquema de la configuración general de los dispositivos HEMT caracterizados.

Los valores particulares de x_{In} y L_w para cada una de las estructuras HEMT estudiadas se sumarian en la tabla 6.3. Las únicas diferencias con respecto al esquema 6.8, son las siguientes: las muestras MBE 802 y MBE 803 tienen una capa tampón de sólo 0.5 μm de espesor; el pozo de InGaAs de la muestra MBE 791 está dopado con una concentración $N_D = 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; en las muestras de la serie MBE 6--, no se epitaxió la capa no dopada de 40 μm sobre el pozo de InGaAs . La figura 6.9, presenta la sección transversal de uno de estos dispositivos. No obstante, no podemos llegar a distinguir las regiones dopadas en el InAlAs de barrera (capas 3-4-5).

6.4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA MEDIANTE TEM

El examen de estas estructuras, nos ha permitido confirmar los resultados experimentales obtenidos en el estudio de las monocapas de InGaAs e InAlAs. Como ejemplo destacaremos dos casos concretos. En primer lugar, la influencia positiva de la atmósfera de sobrepresión de As durante el proceso de limpieza del sustrato de InP. Así, de entre todas las muestras analizadas, la óptima calidad ha sido obtenida para la MBE 803 (Fig. 6.10), para la cual el tratamiento térmico del InP, se realizó incluso con la célula de As abierta, y por lo tanto con un flujo directo de As_4 sobre la superficie.

HEMT	T_g (°C)	x_{In} (%)	L_w (nm)
MBE 681	500	0.53	15
MBE 694	500	0.60	10
MBE 695	500	0.60	15
MBE 696	300	0.65	12
MBE 697	500	0.65	12
MBE 691	300	0.53	12
MBE 788	500	0.60	15
MBE 789	500	0.60	15
MBE 802	530	0.53	100
MBE 803	530	0.53	100
MBE 791	530	0.60	15
MBE 790	530	0.60	20

TABLA 6.3. Características de los transistores HEMT caracterizados.

El mantenimiento de la temperatura del sustrato a $T_b = 530^\circ\text{C}$, durante la desorción del óxido, limita la formación de la capa de InAs, a pesar del exceso de población de As que podría favorecer el intercambio As-P. Como ejemplo, mostramos la interficie entre la capa tampón de InAlAs y el InP de este dispositivo, que como vemos es perfectamente plana y abrupta (Fig. 6.11).

En segundo lugar, corroboramos que la temperatura de 300°C resulta totalmente insuficiente para el crecimiento del InAlAs. Así, la capa tampón de la muestra MBE 691, presenta una morfología completamente deteriorada, con una estructura en micromaclas en las imágenes XTEM $[011]$ y una densidad muy alta de dislocaciones filiformes en $[01\bar{1}]$, tal como habíamos mostrado en la figura 3.8.

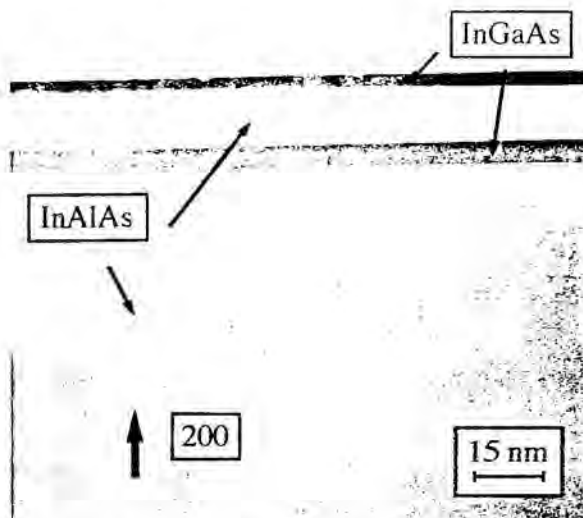


FIG. 6.9. Imagen en sección transversal de las capas de InGaAs y InAlAs que configuran un dispositivo HEMT.

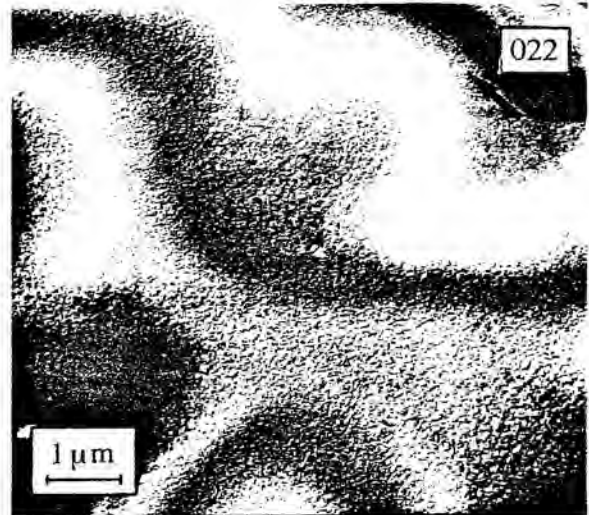


FIG. 6.10. Sección planar de la muestra MBE 803, con una ausencia total de defectos.

En las imágenes de alta resolución de este dispositivo (Fig. 6.12), podemos observar que las micromaclas conducen el crecimiento incluso del pozo de InGaAs y de las capas de InAlAs de barrera, de forma que se continúan los mismos defectos de apilamiento en toda la heteroestructura, provocando hendiduras en la superficie de la capa de InGaAs de contacto. La misma situación ocurre para la estructura MBE 696, cuya imagen en la sección $[01\bar{1}]$ corresponde a la figura 6.13, presentando esta vez las dislocaciones filiformes e ilustrando nuevamente la clara asimetría entre las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$ en el crecimiento del InAlAs.

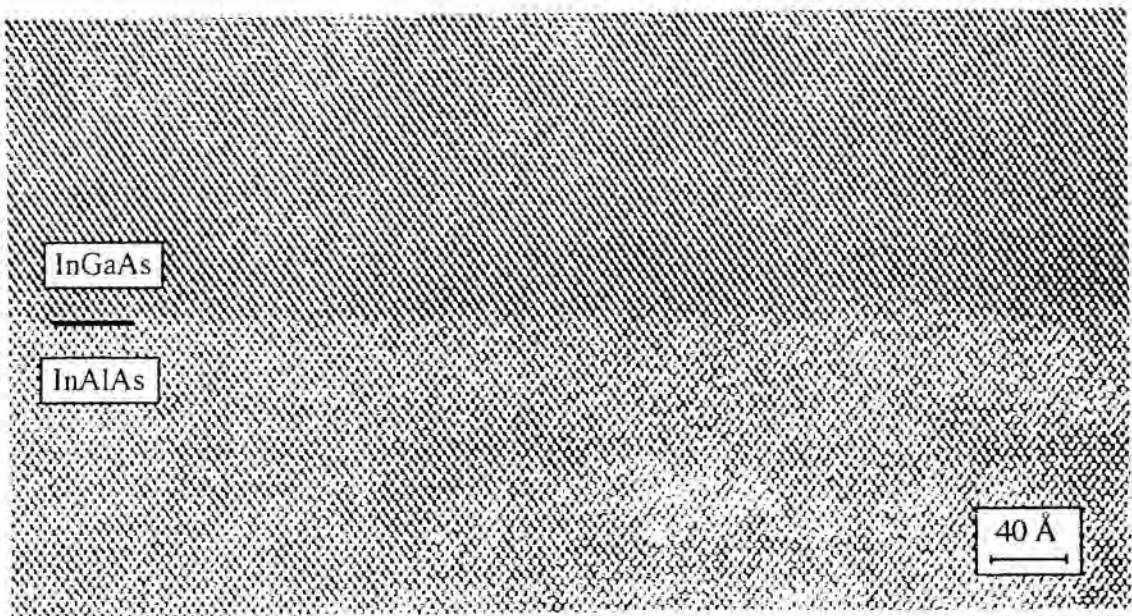


FIG. 6.11. Interficie entre el InAlAs tampón y el sustrato de InP de la muestra MBE 803 con una ausencia total de irregularidades.

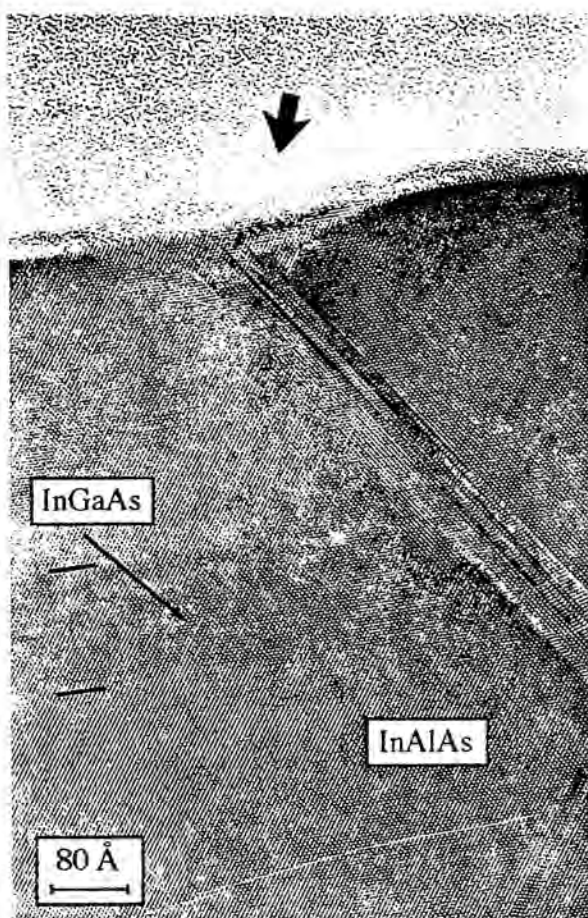


FIG. 6.12. Imagen HRTEM en sección $[011]$ de la muestra MBE 691. Las micromaclas originadas en la capa tampón se propagan a través de toda la heteroestructura e inducen una rugosidad superficial en la última capa de InGaAs.

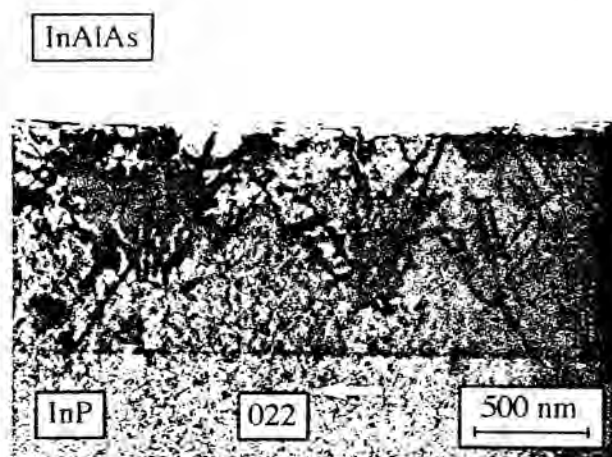


FIG. 6.13. Sección $[01\bar{1}]$ de la muestra MBE 696, mostrando la existencia de dislocaciones filiformes en la capa de InAlAs, y corroborando la asimetría en el crecimiento de este material a baja T_g .

Finalmente, tenemos que señalar que no hemos observado dislocaciones perfectas en las interfaces entre el InGaAs y el InAlAs en ninguno de estos dispositivos. Así, en vista de los resultados para los distintos valores de tensión y de anchura del pozo, podemos deducir que los límites de espesor máximo de InGaAs se sitúan en $20 \text{ nm} < t_c < 25 \text{ nm}$ para una composición de $x_{\text{In}} = 0.60$ y $t_c > 12 \text{ nm}$ para $x_{\text{In}} = 0.65$. En conclusión podemos asegurar un crecimiento pseudomórfico de nuestras heteroestructuras siempre que nos situemos por debajo de estos límites de t_c y f .

6.4.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE HEMT OPTIMIZADOS

Finalmente, tras la optimización de los parámetros que afectan a la calidad cristalina de los materiales epitaxiados, se ha conseguido obtener dispositivos HEMT funcionales, cuya caracterización eléctrica ha sido llevada a cabo en los laboratorios FORTH IESL (Creta).

Atendiendo a las pautas derivadas de la investigación desarrollada, los dispositivos HEMT finales consisten en $1\text{ }\mu\text{m}$ de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ tampón, 15 nm de $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$ de canal, 4 nm de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ de separación, 20 nm de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ donador, dopado con $6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, 10 nm de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ no dopado de barrera y 10 nm de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ de contacto, dopado con $6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$. Las capas de InAlAs fueron crecidas a 530°C y las de InGaAs a 500°C . La longitud y anchura de la puerta de los transistores es $1.3\text{ }\mu\text{m}$ y $180\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente.

Aunque los dispositivos HEMT de InAlAs/InGaAs, adaptados o desadaptados sobre el InP, tienen un óptimo comportamiento en aplicaciones de alta frecuencia, aún quedan algunos problemas por resolver. En particular, estos dispositivos presentan una conductancia de salida muy alta debido bien a un deficiente confinamiento de los portadores en el InGaAs (diseño del canal y transporte de portadores transversal), o bien al denominado "kink effect" o efecto de pliegue en las características I-V de los transistores^{16,17}. Este efecto se caracteriza por un exceso de corriente de drenador cuando la diferencia de potencial entre drenador y fuente supera un valor relativamente bajo, aproximadamente 1 V . La interpretación de este fenómeno debe buscarse en la captura y emisión de portadores en estados permitidos profundos, presentes en la capa tampón de InAlAs y/o en las interfaces¹⁸.

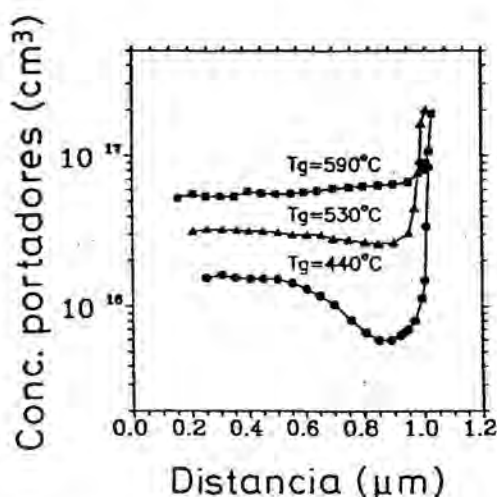


FIG. 6.14. Perfil de concentración de carga en capas de InAlAs dopadas con Si, a diferentes T_g , en función de la distancia al sustrato.

La optimización de la capa tampón es pues un punto prioritario en el diseño de HEMT's. En efecto, los perfiles de concentración de carga en capas de InAlAs dopadas con Si, crecidas a distintas temperaturas sobre sustratos n^+ de InP, muestran una clara inflexión de las curvas de concentración en regiones próximas a la interfase InAlAs/InP, para $T_g < 550^\circ\text{C}$ (Fig. 6.14). Esta disminución es pequeña para $T_g = 530^\circ\text{C}$, se hace más evidente a medida que se reduce T_g y el pico de caída es más prominente para $T_g = 440^\circ\text{C}$. Este fenómeno no puede ser debido simplemente a la presencia de contaminantes sobre el sustrato, dado que el tratamiento para la desorción del óxido fue exactamente el mismo para todas las capas, ni tampoco a la formación de defectos extendidos. La explicación a este comportamiento, es la aparición de trampas de portadores durante las primeras etapas de crecimiento del InAlAs tal como mostraron las medidas de DLTS ("Deep Level Transient

Spectroscopy") de A. Georgakilas et al.¹⁹. El análisis de capas de InAlAs dopadas con Si, crecidas a temperatura T_g variable, reveló la existencia de tres niveles (A,B,C) cuya concentración de portadores resultó mínima entre 530°C-570°C. Así, el crecimiento a $T_g=530^\circ\text{C}$, proporciona InAlAs con una resistividad suficiente y una adecuada minimización de los centros de captura de portadores. La figura 6.15a presenta las curvas I-V de la corriente de drenador del dispositivo. Los resultados más importantes son la eliminación del citado efecto de pliegue y la obtención de un máximo de transconductancia de 530 mS/mm (Fig. 6.15b).

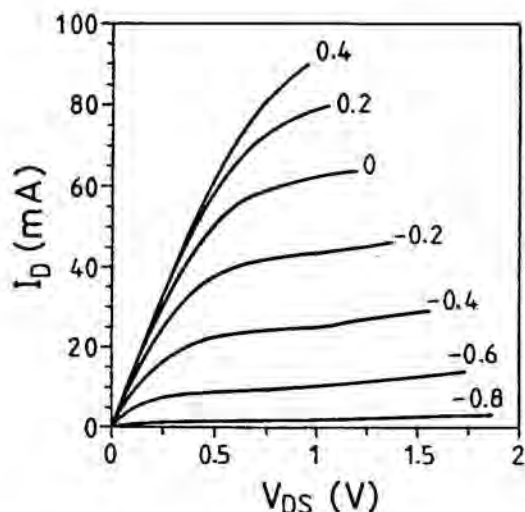


FIG. 6.15a. Características I-V de la corriente de drenador para el dispositivo HEMT optimizado.

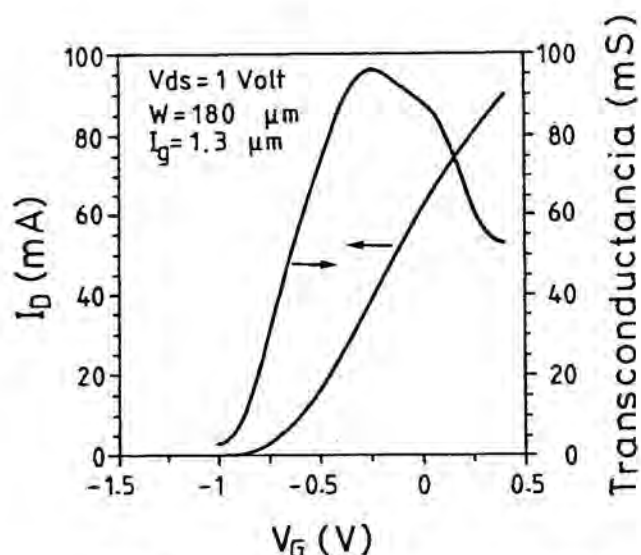
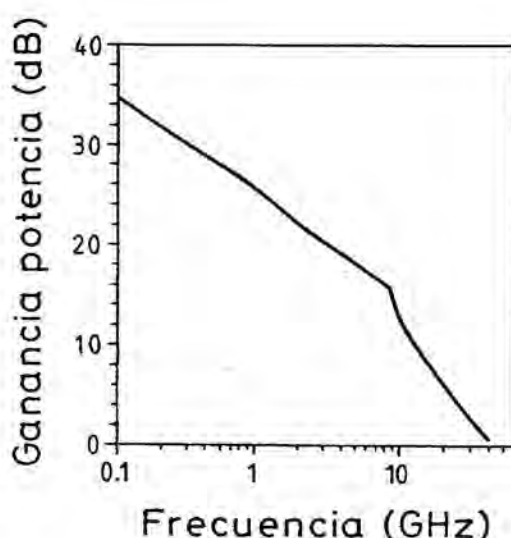


FIG. 6.15b. Corriente de drenador y transconductancia del dispositivo anterior, en función del voltaje de puerta.

FIG. 6.16. Ganancia máxima del transistor en función de la frecuencia.



Un problema secundario, en este dispositivo, es la presencia de una interrupción brusca a corrientes de drenador altas, que se ha atribuido a la alta concentración de dopaje ($6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) de la capa donadora, y a la no optimización del proceso de fabricación del dispositivo, que no incluyó el aislamiento efectivo entre los muros del dispositivo y la metalización de puerta²⁰.

Por otro lado, resulta indispensable, la reducción de la conductancia de salida, que limita severamente la ganancia de los dispositivos²¹. Las características I-V DC de la figura 6.15b, muestran valores adecuados de conductancia. No obstante, se caracterizaron los parámetros del dispositivo en el rango 45 MHz-20 GHz, obteniendo la relación entre la ganancia máxima y la frecuencia mostrada en la figura 6.16. Estos resultados son comparables a los descritos para HEMT's de $1 \mu\text{m}$ de puerta²¹. Finalmente, la conductancia de salida ha sido determinada en un valor de 18.3 mS/mm, el cual constituye uno de los mejores datos referidos en la literatura para estos dispositivos.

6.4.4 CONCLUSIONES

Hemos determinado una completa interrelación entre las propiedades ópticas y eléctricas de los dispositivos y su calidad estructural. Ello ha permitido diseñar un transistor, con la capa de $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$ limitada por dos barreras de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ (confinamiento efectivo de portadores), con una máxima ganancia gracias a la eliminación del efecto de pliegue de las características I-V tras la optimización de la calidad de la capa tampón. La optimización del crecimiento de InAlAs e InGaAs ha conducido también a una magnífica abrupticidad y planitud de las interfaces que se traduce en unos altos valores de movilidad de electrones y transconductancia en los dispositivos HEMT.

REFERENCIAS

- [1] W.F. Tseng, J. Comas, B. Steiner, G. Metze, A. Cornfeld, P.B. Klein, D.K. Gaskill, W. Xia y S.S. Lau. "Growth and characterization of ternary and quaternary compounds of $\text{In}_y(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{As}$ on (100) InP". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 240, 117 (1992).
- [2] W. Lin, Y.K. Tu, T.A. Dai, W.J. Ho, G.Y. Lee. "The $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ($0.53 < x < 1$, $0 < y < 1$) compound semiconductor for LD structures by organometallic vapor-phase epitaxy". *J. Cryst. Growth* 123, 451 (1992).
- [3] S. Uchiyama y K. Iga. "Temperature dependence of the threshold of GaInAsP/InP surface emitting junction lasers". *Appl. Phys. Lett.* 46, 930 (1985).

- [4] J. Kováč, A. Satka. "Electro-optic properties of InGaAs/InP multi-quantum well PIN structures". *J. Cryst. Growth* **126**, 151 (1993).
- [5] P.C. Chao, A.J. tessmer, K.H. Duh, P. Ho, M.Y. Kao, P.M. Smith, J.M. Ballingall, S.M. Liu y A.A. Jabra. "W-band low-noise InAlAs/InGaAs Lattice matched HEMT's". *IEEE Electron. Dev. Lett.* **11**, 59 (1990).
- [6] Y.K. Chen, R.N. Nottenburg, M.B. Panish, R.A. Hamm y D.A. Humphrey. *IEEE Electron. Dev. Lett.* **10**, 267 (1989).
- [7] M. Naganuma, M. Notomi, H. Iwamura, M. Okamoto, T. Nishida y T. Tamamura. "InGaAs/InP quantum well wires fabricated by GSMBE, MOCVD and selective chemical etching techniques". *J. Cryst. Growth* **105**, 254 (1990).
- [8] I.H. Tan, D. Lishan, R. Mirin, V. Jayaraman, T. Yasuda, E.L. Hu y J. Bowers. "Systematic observation of strain-induced lateral quantum confinement in GaAs quantum well wires prepared by chemical dry etching". *Appl. Phys. Lett.* **59** 1875 (1991).
- [9] R. Kersting, A. Kohl, T. Voss, K. Leo y H. Kurz. "Ultrafast carrier dynamics in strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ heterostructures". *Appl. Phys.* **A55**, 596 (1992).
- [10] T. Mizutani y K. Hirose. "High mobility GaInAs thin layers grown by molecular beam epitaxy". *Jpn. J. Appl. Phys.*, L119 (1985).
- [11] A. Chin, T.Y. Chang, A. Ourmazd, E.M. Monberg, A.M. Chang. "Effects of substrate orientation, pseudomorphic growth and superlattice on alloy scattering in modulation doped GaInAs". *J. Cryst. Growth* **111**, 466 (1991).
- [12] M.S. Hybertsen. "Interface strain at the lattice-matched $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}(001)$ heterointerface". *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**, 773 (1990).
- [13] J. Micallef, E.H. Li y B.L. Weiss. "Confinement and strain profiles produced by cation interdiffusion in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ quantum wells". *Appl. Phys. Lett.* **61**, 435 (1992).
- [14] J.M. López-Villegas, P. Roura, J. Bosch, J.R. Morante, A. Georgakilas, K. Zekentes. "Frequency-resolved admittance measurements on InAlAs/InGaAs/InAlAs Single-quantum wells to determine the conduction band offset and the capture coefficient". *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1492 (1993).
- [15] P.J. Goodhew, R. Dixon, A. Colclough, K.P. Homewood, M. Emeny y C.R. Whitehouse. "Plan view microscopy of strained layer superlattices". *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 325 (1989).
- [16] S. Tehrani, H. Goronkin, M.M. Hoogstra, G.N. Maracas, J.A. Curless, G.D. Kramer, M.S. Peffley y R.K. Tsui. "Excess drain current in heterojunction FET's due to substrate space-charge-limited current". *IEEE Trans. Elec. Dev.* Vol. **ED-36**, N° 9, 1591 (1989).
- [17] Y.J. Chen y D. Pavdilis. " $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($0.53 \leq x \leq 0.70$) lattice-matched and strained heterostructure insulated-gate FET's". *IEEE Trans. Elec. Dev.* Vol. **ED-38**, N° 9, 1999 (1991).
- [18] L.F. Palmateer, P.J. Tasker, W.J. Schaff, L.D. Nguyen y L.F. Eastman. "DC and RF measurements of the kink effect in $0.2 \mu\text{m}$ gate length AlInAs/GaInAs/InP modulation-doped field-effect transistors". *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2139 (1989).
- [19] A. Georgakilas, A. Christou, G. Halkias, K. Zekentes, N. Kornilios, A. Dimoulas, F. Peiró, A. Cornet, A. Tabata, T. Bonyattou y G. Guillot. "Growth temperature optimization for InAlAs molecular beam epitaxy". *Proc. of 181st Electrochemical Soc. Meeting.*, Ed. D.N. Buckley y V. Swaminathan (St. Louis, 1992) USA.

- [20] A. Fathimulla, J. Abrahams, T. Longhran y H. Hier. "High performance InAlAs/InGaAs HEMT's and MESFET's". *IEEE Elect. Dev. Let.*, **EDL-9**, 328 (1988).
- [21] G.I. Ng., M. Weiss, D. Pavdilis, M. Tutt, P. Bahattacharya y C.Y. Chen. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **97**, 465 (1988).

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES DE LA INVESTIGACIÓN

7.1 CONCLUSIONES GENERALES

El objetivo inicial del trabajo era controlar la calidad estructural de las capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$, epitaxiadas sobre sustratos de InP, durante el proceso de fabricación de un dispositivo HEMT. Hemos logrado cumplir esta finalidad, en tanto que los resultados del análisis mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, complementado con las caracterizaciones ópticas y eléctricas llevadas a cabo en los laboratorios de Cardiff y Creta, han conducido a la obtención de un dispositivo HEMT funcional de propiedades óptimas. En especial, la optimización de la capa tampón de InAlAs, ha supuesto la eliminación del efecto "kink" (pliegue o inflexión) de las curvas I-V de la corriente de drenador.

Conscientes de las limitaciones de la técnica TEM, no sólo ya en cuanto al número efectivo de muestras que pueden ser examinadas durante los dos años de duración del proyecto de investigación, sino también en los resultados cuantitativos que pueden ser extraídos de las micrografías, no hemos pretendido en absoluto utilizar la microscopía electrónica para establecer, de una forma definitiva,

todas las variables que determinan una calidad final adecuada de los dispositivos. Y mucho menos, nos hemos planteado extender estos resultados en un amplio rango de variación de parámetros como desadaptación inicial, espesores de capa, flujo de los elementos etc. Por el contrario, nuestro esfuerzo se ha centrado primordialmente en la comprensión de toda la fenomenología inherente al crecimiento de estos materiales ternarios. Así hemos podido interpretar su configuración estructural contemplando los distintos procesos que tienen lugar durante la epitaxia del compuesto. Finalmente, los criterios derivados de la investigación, han permitido delimitar las condiciones de crecimiento que nos proporcionan una calidad cristalina más que aceptable. A continuación, expondremos brevemente las principales conclusiones que hemos extraído.

Preparación de Muestras

- * En primer lugar hemos optimizado la preparación de muestras de InP, para su observación en Microscopía Electrónica. Así, hemos conseguido eliminar la nucleación de islas de In empleando condiciones débiles de bombardeo con Ar^+ , y refrigeración por nitrógeno líquido, sin necesidad utilizar especies corrosivas como el I_2 .

Asímismo, hemos logrado homogeneizar el adelgazamiento de los distintos materiales que componen las heteroestructuras, realizando un pulido exclusivamente plano (en lugar del método de preparación plano-cóncavo convencional), hasta espesores $< 20 \mu\text{m}$, antes de someter el espécimen a bombardeo iónico.

Tras este primer paréntesis descriptivo de la metodología de preparación de muestras para TEM, iniciamos la investigación propiamente dicha abordando la optimización del crecimiento de la capa tampón de $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ sobre el sustrato de InP:

Tratamiento térmico del sustrato

- * Hemos establecido que un tratamiento térmico del sustrato para la desorción del óxido de pasivación, realizado a la temperatura de $T_h = 500^\circ\text{C}$ es del todo insuficiente para eliminar el óxido de la superficie de InP, a la vez que induce una rugosidad notable en la interficie. Como consecuencia, se tienen centros localizados de esfuerzo en los que la incorporación de los átomos se ve notablemente modificada, provocando la aparición de defectos bidimensionales que se propagan a través de toda la capa a medida que la epitaxia continua.

Por el contrario, un calentamiento del sustrato a $T_h = 530^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de sobrepresión de As, proporciona un frente de crecimiento libre de restos contaminantes y perfectamente plano.

Temperatura de crecimiento del $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$

- * La limitación cinética de los átomos a temperaturas extremadamente bajas ($T_g = 300^\circ\text{C}$), da lugar a una alta densidad de defectos nativos. La naturaleza de estos defectos es distinta según las orientaciones cristalográficas $[011]$ (estructura en micromaclas) y $[01\bar{1}]$ (dislocaciones filiformes), respondiendo a una asimetría de velocidad de saturación entre los saltos tipo III y tipo V durante el recubrimiento de una monocapa.

Un ligero incremento de T_g activa la difusión atómica hacia localizaciones preferenciales, eliminando la estructura maclada. Prevalecen aún defectos bidimensionales y dislocaciones, cuyas densidades ρ_{SF} y ρ_{TD} disminuyen progresivamente a medida que T_g aumenta, en todo el rango $400^\circ\text{C} \leq T_g < 530^\circ\text{C}$.

El origen de los SF ha sido atribuido a una disociación de las dislocaciones en las regiones cercanas a la interficie, bajo la acción del campo de esfuerzos asociado a la capa de InAs formada sobre el InP tras la desorción del óxido.

La disociación es un proceso activado térmicamente, alcanzando un máximo a la temperatura $T_g = 530^\circ\text{C}$. Se determinó una energía de activación de $E_a = 1.9\text{eV}$.

La anisotropía espacial de ρ_{SF} y ρ_{TD} entre $[011]$ y $[01\bar{1}]$, es debida a las distintas fuerzas de fricción de las dislocaciones parciales en los sistemas de deslizamiento $[011]\{1\bar{1}1\}$ y $[01\bar{1}]\{1\bar{1}\bar{1}\}$.

- * A temperaturas elevadas de crecimiento, $530^\circ\text{C} < T_g < 590^\circ\text{C}$, entran en juego los fenómenos de desorción y segregación de In. La deformación localizada en la región interfacial debido a la presencia de la capa de InAs reduce el coeficiente de incorporación de In y por lo tanto favorece su desorción. La pérdida de In se ve compensada en parte por la segregación de este elemento hacia la superficie de crecimiento. El resultado es la formación de precipitados coherentes de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ (y_{In} próximo a 0.52) y de agregados AlAs o $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ (con $y_{\text{In}} \ll 0.52$), estos últimos preferentemente entorno a los núcleos tridimensionales de InAs (mayores a medida que aumenta T_g).

Hemos determinado una energía de activación para la formación de precipitados de 5eV.

Estos precipitados constituyen centros de esfuerzo localizado que activan la formación de defectos y su desplazamiento en los planos $\{111\}$. Una vez se ha rebasado la región interfacial, predomina la segregación, dando lugar a una capa de exceso de población de In en el frente de crecimiento, cuya posterior

incorporación provoca inhomogeneidades de composición principalmente en las regiones sometidas a esfuerzo (entorno de los precipitados).

- * Finalmente, la temperatura óptima de crecimiento del $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}$ resulta 530°C . A este valor de T_g , las densidades de defectos son mínimas, reduciendo así los centros de captura de portadores y mejorando sensiblemente las propiedades eléctricas de los dispositivos crecidos sobre estas capas de InAlAs optimizadas.

Los pasos siguientes se encaminaron al estudio de los fenómenos de descomposición y estabilización de los compuestos ternarios (fundamentalmente InGaAs) crecidos en condiciones dentro del gap de miscibilidad. De entre los resultados obtenidos, destacamos los siguientes puntos:

Modulaciones de contraste

- * Hemos constatado la existencia de modulación gruesa de contraste en capas de InGaAs de composición próxima a la de adaptación, aceptando la interpretación de esta estructura como debida a una modulación real de composición. Hemos presentado la primera evidencia experimental de que la periodicidad de la modulación se modifica según las condiciones de crecimiento. En particular se reduce la longitud de onda Λ cuando se incrementa el espesor de la capa.
- * Hemos descartado completamente que la modulación gruesa sea un simple artefacto de preparación provocado por la existencia de una modulación fina.
- * Nuestros resultados experimentales sobre la evolución de las características de la modulación fina en función de la temperatura de crecimiento, espesor de capa y deformación inicial, junto a las recientes investigaciones de otros autores, sugieren la existencia de dos modulaciones, fina y ultrafina, hecho que permite explicar muchas de las contradicciones hasta ahora sin aclarar. Así, la modulación fina constituye la manifestación de las tensiones asociadas a una estructura de agregados microscópicos (zonas ricas en Ga y zonas ricas en In) mientras que la modulación ultrafina responde al campo de esfuerzos propio de una distribución completamente aleatoria de elementos con distinto radio covalente.

Estabilización del compuesto

- * Consideramos que la existencia de las modulaciones gruesa y fina responde esencialmente a un mecanismo de autoestabilización (favorecido por la limitación cinética de la técnica MBE), para evitar una total separación de fases en InAs y GaAs si el material se ha crecido dentro del gap de miscibilidad. Finalmente, hemos sugerido que la estructura microscópica que resulta más

estable, sigue una clara evolución con la temperatura de crecimiento, que en orden creciente resulta:

- Modulación de composición (modulación de contraste gruesa), en el límite de descomposición espinodal (no separación total de fases).
 - Distribución inhomogénea de tetraedros de distinto índice de coordinación (SOC, "Short order clustering"), originando regiones ricas en Ga y regiones ricas en In. Los esfuerzos asociados provocan la modulación de contraste fina en las imágenes TEM.
 - Estabilización de superestructuras ordenadas (LRO "Long range ordering"), en determinadas condiciones de velocidad de crecimiento, fácilmente reconocibles por la presencia de reflexiones adicionales en los diagramas de difracción de electrones.
 - Desorden completo de los componentes a temperaturas altas. La distribución de esfuerzos intrínsecos al crecimiento de un material ternario, debido a la deformación de los enlaces con respecto a la combinación binaria de origen, da lugar a la modulación de contraste ultrafina.
- * Finalmente, los límites entre una y otra configuración no son perfectamente abruptos y por lo tanto estas estructuras pueden coexistir a temperaturas de crecimiento intermedias.

Una vez analizado el crecimiento de las capas de InAlAs e InGaAs, pasamos al análisis de capas deformadas y la relajación de la deformación en función del modo de crecimiento del material.

Mecanismos de relajación de los esfuerzos

- * Capas composicionalmente homogéneas crecidas en modo bidimensional.

Hemos diferenciado el proceso de relajación en función de la naturaleza compresiva o tensil de la deformación inicial:

- *Tensión $f < 0$* : Nucleación inicial de dislocaciones de 60° , seguida de una disociación favorecida energéticamente en condiciones de desadaptación débil. No disociación para desadaptaciones elevadas, dado que el vector de Burgers de las dislocaciones de 60° acomoda mejor las diferencias de parámetro de malla.

- *Compresión:* En la primera etapa de relajación, se tiene una nucleación de dislocaciones en el orden 90° , 60° , 30° . Al aumentar el espesor de la capa se produce la recombinación de las dislocaciones parciales para formar dislocaciones perfectas.

* Capas con inhomogeneidades de composición:

- Capas comprimidas con *modulación de composición*: La longitud de onda de la modulación se reduce en orden a acomodar el incremento de energía elástica a espesores de capa mayores.
- Existe un límite para este comportamiento elástico a un espesor t_{ca} , al cual la energía acumulada en la modulación, iguala a la energía asociada a los fallos de apilamiento ($\approx 30 \text{ mJ/m}^2$). A partir de este punto, se forman defectos bidimensionales durante el crecimiento.
- Si la desadaptación inicial es elevada, la relajación de los esfuerzos en campo compresivo da lugar a la formación de dislocaciones parciales, cuya recombinación se ve dificultada por las inhomogeneidades de composición, impidiendo la formación de dislocaciones perfectas en la interficie.

Tras la caracterización de las capas deformadas, pudimos asegurar un crecimiento pseudomórfico en el límite de espesor de capa $20\text{nm} < L_w = < 25\text{nm}$, para una composición $x_{In}=0.60$ del $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Finalmente, siguiendo las pautas de optimización derivadas de la presente investigación, se obtuvo un dispositivo HEMT, con un pozo de $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$ de espesor $L_w=15 \text{ nm}$, de excelentes propiedades eléctricas. En particular, destacamos la eliminación de la inflexión de las curvas de intensidad de drenador (efecto de pliegue), y por tanto, una máxima ganancia del dispositivo.

7.2 SUGERENCIAS PARA LA CONTINUACIÓN DEL TRABAJO

La continuación natural de la investigación se bifurca esencialmente en dos sentidos: aplicación de técnicas específicas de Microscopía Electrónica para la obtención de resultados cuantitativos, análisis de muestras complementarias y aplicación a dispositivos.

A) TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

* Microanálisis (STEM-EDX)

- Determinación de las amplitudes de la modulación de composición.
- Composición de los precipitados de las capas de $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ crecidas T_g altas.
- Estimación de las inhomogeneidades de composición producidas por la segregación y desorción de In a altas temperaturas.

* Difracción de electrones por haz convergente (CBED)

- Observación de los diagramas CBED sobre las regiones de composición inhomogénea o modulada.
- Simulación CBED para la interpretación de las posiciones de las líneas HOLZ en función de la existencia de deformaciones, variaciones locales del parámetro de malla (modulación de composición), o zonas sometidas a esfuerzo (por ejemplo capas de InAs sobre el InP tras la desorción del óxido).

* Microscopía electrónica de alta resolución

- Simulación de las interfaces en función de las condiciones de trabajo para establecer la abrupticidad composicional de las heterouniones y analizar los fenómenos de interdifusión de elementos V durante la epitaxia o durante el proceso de fabricación de los dispositivos.

B) MUESTRAS COMPLEMENTARIAS

Es obvio que la continuación natural de la investigación, debe iniciarse ampliando los dominios de T_g , t y de las fracciones molares de In (tensión y compresión más extremas), para confirmar los resultados experimentales, especialmente en cuanto a las variaciones de las longitudes de onda de las modulaciones de composición como mecanismo de acomodación de la energía de deformación elástica. En este sentido, sería interesante establecer con certeza las condiciones de crecimiento en las que la existencia del dominio de inmiscibilidad conduce a la formación de dichas modulaciones, fenómeno que, tras nuestros resultados en las capas de InGaAs, parece estar limitado a un estrecho margen de T_g para valores de desadaptación con respecto al sustrato no demasiado elevados.

Siguiendo con los fenómenos de estabilización en la epitaxia de aleaciones III-V, se analizarán heteroestructuras epitaxiadas sobre sustratos de InP desorientados, en particular con las direcciones de crecimiento $\langle 011 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. Esperamos que los resultados nos permitan ampliar los conocimientos sobre la interrelación entre las configuraciones de orden limitado (SOC), las superestructuras ordenadas (LRO) y la descomposición en los compuestos III-V, en función de la temperatura de crecimiento. De hecho, la distinta configuración de saltos en la interficie según la orientación del InP, juega un papel esencial en el mecanismo de incorporación de los elementos al alcanzar el frente de crecimiento y por lo tanto debe resultar determinante para la mayoría de los fenómenos señalados. Paralelamente, este estudio debería aportar información concluyente sobre la anisotropía entre las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$ en las estructuras zinc-blenda, y sobre los mecanismos de relajación de los esfuerzos en capas comprimidas y tensadas.

C) DISPOSITIVOS INTEGRADOS

Finalmente, en cuanto a la aplicación de la Microscopía Electrónica como herramienta de control de calidad en las aplicaciones optoelectrónicas, tras la optimización del método de preparación de muestras de InP para la observación en sección transversal, hemos empezado a afrontar con éxito la caracterización estructural de dispositivos integrados, y analizar la epitaxia de las heteroestructuras sobre los muros de las ventanas litografiadas en el sustrato, así como la nucleación de defectos en los bordes, en función de la orientación $\langle 011 \rangle$ del muro y sus condiciones de crecimiento (T_g y P_i).